UNIVERSITÉ DE PARIS - FACULTÉ DE PHARMACIE

LES COLORANTS DE SYNTHÈSE A USAGE ALIMENTAIRE ET PHARMACEUTIQUE

Caractères - Identification - Dosage

THÈSE

pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

(Pharmacien)

Présentée par

J. G. KIGER

Pharmacien
Lauréat de la Faculté de Pharmacie de Paris
Interne des Hôpitaux de Paris

Soutenue le 19 Décembre 1962 devant la Commission d'Examen

Jury { MM. J. A. GAUTIER, Président
P. MALANGEAU, Professeur
A. MANGEOT, Maître de conférences

UNIVERSITÉ DE PARIS - FACULTÉ DE PHARMACIE

LES COLORANTS DE SYNTHÈSE A USAGE ALIMENTAIRE ET PHARMACEUTIQUE

Caractères - Identification - Dosage

THÈSE

pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

(Pharmacien)

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Présentée par

J. G. KIGER

Pharmacien
Lauréat de la Faculté de Pharmacie de Paris
Interne des Hôpitaux de Paris

Soutenue le 19 Décembre 1962 devant la Commission d'Examen

Jury { MM. J. A. GAUTIER, Président
P. MALANGEAU, Professeur
A. MANGEOT, Maître de conférences

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538128_0014

PERSONNEL

DE LA FACULTE DE PHARMACIE DE PARIS

ADMINISTRATION

MM. G. VALETTE - Doyen
M.M. JANOT - Assesseur
L. RODINEAU - Secrétaire général
L. JEANDEL - Secrétaire général adjoint
Mme S. CERTAIN - Secrétaire
Mme M.L. ESPINASSE - Secrétaire
M. G. FROISSART - Secrétaire

DOYEN HONORAIRE

M. R. FABRE Membre de l'Institut

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. M. DELEPINE Membre de l'Institut
L. LAUNOY
P. FLEURY
M. MASCRE
M. PICON
C. BEDEL
R. FABRE Membre de l'Institut

PROFESSEURS

MM.	M.M. JANOT	Pharmacie galénique (T.)
	G. VALETTE	Pharmacodynamie (T.)
	R. PARIS	Histoire naturelle des médicaments simples d'origine végétale (T.)
	M. GUILLOT	Physique (T.)
	J.A.GAUTIER	Chimie organique (T.)
Mlle	S. LAMBIN	Microbiologie (T.)
MM.	Y. RAOUL	Physiologie (T.)
	J. COURTOIS	Chimie biologique (T.)
	L. DOMANGE	Chimie minérale (T.)
	P. CRETE	Botanique (T.)
	R. TRUHAUT	Toxicologie et Hygiène industrielle (T.)

MM.	A. MORETTE	Hydrologie (T.)
	R. CAVIER	Parasitologie (T.)
	A. QUEVAUVILLER	Hygiène et Education sanitaire (T.)
	R. MOREAU	Pharmacie chimique (T.)
	J. GUY	Mathématiques appliquées aux sciences physiques et biologiques (T.P.)
	A. GERMAN	Virologie et Sérologie (T.P.)
	M. PIETTE	Biologie sanguine (T.P.)
	P. MALANGEAU	Chimie analytique (T.)
	M. GIRARD	Chimie appliquée à l'expertise (T.)
	G. DILLEMANN	Législation, Déontologie et Histoire de la Pharmacie (T.)
	G. DEYSSON	Cytologie végétale (T.P.)
	J. FLAHAUT	Minéralogie (T.P.)
	C. BOUDENE.....	Professeur sans chaire
	A. LE HIR	Professeur sans chaire
	J. RENAULT	Professeur sans chaire

MAITRES DE CONFERENCES

MM.	Y. COHEN	Sciences naturelles
	P. LARUELLE	Physique
	G. LE MOAN	Toxicologie
	P. ROSSIGNOL	Pharmacodynamie
	H. RENAULT	Pharmacie chimique
	C. PAOLETTI	Sciences appliquées
	A. MANGEOT	Chimie analytique
	P. DELAVEAU	Matière médicale
	P. REYNAUD	Sciences physico-chimiques
	J. POISSON	Sciences naturelles
	A. DESVIGNES	Microbiologie
	F. PERCHERON	Biochimie
	J. SAVEL	Sciences naturelles
	J. BORY	Sciences naturelles

CHEFS DE TRAVAUX PRATIQUES

MM.	P. BINET	Parasitologie
	P. GESTEAU	Physique biologique
	J. GOUNELLE	Analyse appliquée au contrôle des médicaments (section biologie).
	J. HARISPE	Chimie générale et pharmaceutique.
	J. HENRY	Chimie (4ème année)
Mme	J.HUBERT	Microbiologie
M.	R. LELUC	Microbiologie

A mon Maître et Président de Thèse

Monsieur le Professeur J.A. GAUTIER

Professeur de Chimie Organique à la Faculté de Pharmacie de Paris

Membre de l'Académie Nationale de Médecine

Pharmacien en chef des hôpitaux psychiâtriques de la Seine

Chevalier de la Légion d'Honneur

A Monsieur le Professeur MALANGEAU

Professeur de Chimie Analytique à la Faculté de Pharmacie de Paris

Pharmacien en chef des hôpitaux psychiâtriques de la Seine

A Monsieur le Professeur A. MANGEOT

Maître de Conférences à la Faculté de Pharmacie de Paris.

Directeur de la pharmacie centrale des hôpitaux de l'Assistance Publique à Paris.

Pharmacien des hôpitaux.

A Monsieur F. PELLERIN

Chef de travaux à la Faculté de Pharmacie de Paris

Pharmacien en chef de l'Hôpital Général d'Eaubonne

Meis et amicis

LES COLORANTS DE SYNTHESE

A USAGE ALIMENTAIRE ET PHARMACEUTIQUE

Caractères - Identification - Dosage

I N T R O D U C T I O N

Depuis longtemps les pharmaciens utilisent des colorants dans leurs préparations galéniques, afin de les rendre d'un aspect plus agréable ou de les différencier les unes des autres et d'éviter ainsi des confusions possibles lors du conditionnement ou à l'usage.

A cet effet, ils se sont adressés d'abord à des matières colorantes d'origine naturelle, végétale ou animale (cachou, carotène, cochenille, curcuma, rocou...), ou minérale (oxydes de fer...). Mais ces produits ne communiquent pas une intensité de couleur suffisante aux mélanges auxquels on les ajoute, ce qui les a vite fait rejeter en pratique de l'arsenal des composés dont on peut disposer, ceci surtout depuis l'apparition des premiers colorants de synthèse à la suite de la découverte, en 1856, de la mauvéïne par Perkins. C'est ainsi que, dès la fin du XIXe siècle, les colorants synthétiques ont acquit droit de cité dans les deux grands domaines parallèles de l'alimentation et de la pharmacie : on les dénomma alors "colorants dérivés de la houille", afin de rappeler leur origine synthétique (12) (14) (34), mais ce terme est actuellement remplacé par celui plus normal de "colorants de synthèse" (2) (3).

On connait et utilise actuellement dans le monde plusieurs dizaines de milliers de colorants, aux usages les plus variés :

- teinture des fibres textiles,
- coloration de divers matériaux (bois, cuirs, papiers, ...)

- confection d'encres, de peintures et vernis,
- réalisation de cosmétiques,
- usages alimentaires et pharmaceutiques.

Le nombre de composés utilisables dans ces deux derniers domaines est très restreint par rapport à la totalité des colorants connus et utilisés. En effet, la plupart des colorants industriels peuvent ne pas être sans danger pour la santé humaine s'ils viennent à être absorbés par quelque voie que ce soit dans notre organisme. C'est pourquoi, depuis déjà assez longtemps, les hygiénistes se sont préoccupés de ce problème et ont sélectionné parmi l'immense cohorte des colorants et des pigments insolubles ceux qui peuvent être reconnus comme tolérables pour les usages alimentaires et pharmaceutiques : leur liste en a été arrêtée officiellement et a d'ailleurs varié au fur et à mesure des investigations analytiques et pharmacologiques de plus en plus poussées des divers chercheurs à ce sujet (34) (67) (78) (79) (80) (41) (29). Nous pouvons en résumer comme suit les diverses étapes récentes essentielles :

- Arrêté du 28 juin 1912, pris en application de la Loi du 1er août 1905 sur la répression des fraudes en ce qui concerne les matières alimentaires (14).

- Arrêté du 25 mars 1958 (2), par lequel ont été rigoureusement éliminés tous les colorants dont l'emploi alimentaire, peut être en quoi que ce soit dangereux pour la santé publique, dans l'immédiat, à échéance plus ou moins longue, ou même au point de vue génétique. Aussi la liste des colorants de synthèse actuellement tolérés en France dans l'alimentation est très réduite.

- Arrêté du 21 janvier 1959 (concernant l'Additif nº 15 au Codex 1949), qui fixe, lui aussi, la "liste des substances autorisées pour la coloration des médicaments" (3), et qui comporte :
  - des matières colorantes d'origine minérale, végétale ou animale, dites "naturelles",
  - des colorants organiques de synthèse.

D'autres colorants seront probablement ajoutés à ces listes dans un avenir plus ou moins rapproché, comme suite aux discussions internationales en cours relativement à la Communauté Economique Européenne. D'autres, par contre, seront probablement interdits.

Lesdits Arrêtés, outre la liste des colorants autorisés, fixent leurs conditions de pureté quant à la présence éventuelle d'impuretés métalliques ou organiques to-

xiques dans les produits commerciaux, sans d'ailleurs en préciser les méthodes de recherche. Mais il n'y est donné aucune indication sur les méthodes d'identification ou de dosage de la teneur en colorant pur, seules des références à des Index Internationaux étant fournies.

Or, plusieurs difficultés se présentent lors de l'emploi d'un colorant autorisé dans l'alimentation ou dans les médicaments : en premier lieu, l'analyste doit identifier la matière première qu'il reçoit et s'assurer qu'il ne s'agit pas d'un autre colorant voisin ou d'un mélange. De plus, il doit également s'assurer que le produit répond bien à la qualité pharmaceutique et alimentaire, c'est-à-dire qu'il renferme au minimum, comme le prévoient les textes légaux, 60% de colorant pur, les 40% restants étant une charge (sulfate ou chlorure de sodium) ou un diluant (amidon, glucose). Certains fabricants livrent leurs produits à des concentrations plus élevées pouvant atteindre 85% et plus, normes que divers pays étrangers exigent pour certains d'entre eux : particulièrement aux Etats-Unis, Normes de l'A.O.A.C (55), exigences de l'U.S.P. XVI pour le carmin d'indigo et l'amaranth.

Aussi Monsieur le Professeur J.A. GAUTIER nous a demandé d'étudier le problème de l'identification et du dosage des colorants pharmaceutiques et alimentaires envisagés en tant que matières premières. Il a orienté nos recherches dans le sens de la mise au point des critères d'identité des divers colorants actuellement autorisés en France ainsi que de quelques composés voisins. Nous tenons à lui exprimer ici notre vive reconnaissance pour les conseils éclairés et bienveillants qu'il nous a prodigués au cours de nos travaux.

Nous remercions Monsieur le Professeur MALANGEAU, qui, après nous avoir fait connaître et aimer la chimie analytique au cours de nos études de Pharmacie, nous fait aujourd'hui le grand honneur de juger ce travail.

Monsieur le Professeur MANGEOT a bien voulu faire partie de notre Jury de thèse; nous l'en remercions et lui exprimons ici notre vive gratitude.

Monsieur le Professeur J.L. KIGER a guidé nos recherches et nous a accueilli dans son laboratoire, où nous avons effectué la plus grande partie de cette étude. Qu'il me soit permis de lui exprimer ici ma profonde reconnaissance.

Monsieur F. PELLERIN, Chef de Travaux à la Faculté de Pharmacie de Paris, a guidé et suivi l'évolution de notre travail; il nous a fait bénéficier largement de son expérience de la chimie analytique ; nous tenons à lui exprimer ici notre reconnaissance et nos remerciements.

Nous devons aussi remercier tous ceux qui ont facilité notre travail, notamment la Compagnie Française des Matières Colorantes, qui a bien voulu nous aider en nous procurant des échantillons de pureté garantie et mettre à notre disposition ses Laboratoires et leur expérience dans ce domaine. Nous tenons particulièrement à assurer Monsieur LETHERY D'ENNEQUIN et Monsieur GOUPIL de notre reconnaissance pour l'accueil qu'ils nous ont réservé dans leurs laboratoires, où ils nous ont initié aux multiples difficultés des dosages au trichlorure de titane.

Nous exprimons également notre gratitude aux autres producteurs européens de matières colorantes, notamment les firmes CIBA, GEIGY, BAYER, CASSELLA et SIEGLE, qui nous ont fourni des échantillons "certifiés" de leurs productions.

Nous nous sommes limités dans le présent travail à l'étude des méthodes d'identification et de dosage des colorants, à l'exception de la recherche des impuretés toxiques, qui est du domaine de l'analyse toxicologique. De même, nous n'avons pas étudié les colorants spéciaux qui font l'objet d'applications thérapeutiques.

Dans la rédaction de notre travail, nous avons adopté le plan suivant :

Dans la PREMIERE PARTIE, nous indiquons les caractères généraux et les principales propriétés des divers colorants objets de notre étude, tels que nous les avons rencontrés dans la bibliographie.

Nos travaux personnels font l'objet de la DEUXIEME PARTIE du présent travail. Elle est divisée en quatre chapitres, dans lesquels sont traités séparément les principaux caractères d'identification des colorants étudiés, notamment les colorations qu'ils donnent en divers milieux, les essais chromatographiques d'identification et de pureté; les "essais d'affinités tinctoriales multiples" qu'ils peuvent subir et qui constituent une méthode originale permettant d'autres extensions analytiques (dans le domaine des préparations galéniques notamment); enfin une étude spectrophotométrique complète, en ultra-violet et dans le visible, dans des conditions strictement déterminées, termine cette partie.

Dans la TROISIEME PARTIE, sont exposées nos recherches en vue de la mise au point d'une méthode de dosage rapide et suffisamment sûre de la teneur des produits commerciaux en colorant pur.

Enfin sont exposées les CONCLUSIONS de nos recherches, résumant les caractères à observer, les essais d'identification à pratiquer et les dosages à effectuer pour juger de l'identité exacte et de la pureté tinctoriale d'un colorant commercial.

P R E M I E R E P A R T I E

RENSEIGNEMENTS GENERAUX SUR LES COLORANTS DE SYNTHESE UTILISES DANS L'ALIMENTATION ET EN PHARMACIE

Chapitre 1 - Colorants autorisés et colorants voisins

CHAPITRE I

COLORANTS AUTORISES ET COLORANTS VOISINS

I - COLORANTS AUTORISES

Les 15 colorants synthétiques actuellement admis dans les médicaments peuvent être classés de différentes manières :

A - Par la couleur qu'ils communiquent :

- rouge : 6 (-Ecarlate GN
  (-Azorubine-Carmoisine-Nacarat
  (-Coccine nouvelle-Ponceau 4R-Rouge cochenille
  (-Amaranthe-Bordeaux S
  (-Erythrosine J
  (-Alizarine synthétique
- orangé : 1 - Jaune orangé S - Jaune soleil
- jaune : 4 (-Jaune solide-Jaune acide R
  (-Tartrazine-Jaune tartrique
  (-Chrysoïne S-Jaune de résorcine
  (-Jaune de quinoléine
- bleu : 3 (-Indigotine synthétique-Carmin d'indigo
  (-Bleu patenté V
  (-Bleu solanthrène RS-Bleu Indanthrène RS
- noir : 1 - Noir brillant BN

Le bèta-carotène et la riboflavine synthétiques, actuellement par trop inusités, ne sont pas retenus dans la présente étude.

B - Par leurs fonctions chimiques :

1 - mono-azoïques : ce sont de loin les plus importants, tant par leur nombre (8) que par la fréquence de leur utilisation. On peut les diviser en :

- 4 rouges : Ecarlate, Azorubine, Coccine, Amaranthe
- 1 orangé : Jaune orangé S
- 3 jaunes : Jaune solide, Tartrazine, Chrysoïne

2 - bis-azoïque : Noir brillant BN

3 - composé indigoïde : Indigotine

4 - dérivé de l'indanthrone : Bleu solanthrène

5 - dérivé du triphénylméthane : Bleu patenté

6 - dérivé de la quinoléine : Jaune de quinoléine

7 - dérivé de l'anthraquinone : Alizarine

8 - dérivé du xanthène, iodé : Erythrosine

On peut d'ailleurs dire que la presque totalité d'entre eux sont des "colorants acides", à fonctions sulfonées salifiées par un radical sodium (donc montant électivement sur la laine au point de vue tinctorial), aux seules exceptions suivantes :

- bleu patenté : il est bien sulfoné, mais est salifié le plus souvent par le calcium,
- érythrosine : c'est le sel sodique (le plus fréquent) ou potassique (rare en France) d'une phtaléïne iodée,
- bleu solanthrène : c'est un pigment anthraquinonique insoluble.

Malheureusement, comme il est de règle générale dans le domaine du commerce des colorants, les dénominations données à ceux-ci par les textes officiels sont le plus souvent remplacées en pratique par des noms particuliers, au milieu desquels la plupart des usagers est perdue, noms souvent suivis d'initiales barbares, importantes à connaître et à ne pas confondre les unes avec les autres, car elles correspondent souvent au passage d'un colorant à un autre, tout différent.

C'est pourquoi nous avons jugé utile de réunir sous forme de monographies succintes les renseignements de base indispensables à connaître pour chacun de ces composés et qui sont épars dans la littérature.

Chaque monographie est exposée dans l'ordre suivant :

- Après le ou les noms communs officiels, le nom scientifique donné par la législation est indiqué.
- Suivent les références aux Index Internationaux de base de classement des colorants, notamment le Colour Index 2e Edition, qui est actuellement la référence de base internationale indiscutable (83).
- Puis sont indiqués les synonymes de dénominations commerciales courantes à l'étranger, qu'il convient de connaître afin d'éviter des erreurs grossières faciles, notamment les dénominations officielles en Allemagne (Deutsche Forschungsgemeinschaft Farbstoffkomission) et aux U.S.A. (A.O.A.C). Il y a lieu de noter que ces dernières dénominations (FD & C) sont différentes de celles du Colour Index.
- Ensuite nous donnons la formule brute du colorant pur, sa formule développée et son poids moléculaire, ainsi que son année de découverte et le chercheur l'ayant synthétisé, officiellement du moins.
- Nous précisons ensuite s'il s'agit d'un colorant à usage strictement alimentaire et pharmaceutique ou s'il s'agit d'un produit tinctorial spécialement purifié.
- Nous rappelons alors brièvement le principe de sa synthèse la plus courante et les possibilités de présence d'isomères ou d'homologues supérieurs ou inférieurs ou d'autres impuretés.
- Puis il est donné des indications sur la solubilité des produits commerciaux (théoriquement à 60% au minimum de colorant pur) dans les solvants usuels.
- Enfin il est précisé quelle est la "solidité à la lumière" du colorant en question, en solution. On entend par "solidité d'un colorant" (terme adopté par l'industrie textile), sa résistance à l'action de divers agents destructifs (36) : les méthodes adoptées pour déterminer les diverses "solidités" ont été établies internationalement par l'I.S.O., l'appréciation étant faite selon diverses cotations chiffrées. Pour la "solidité à la lumière", la seule qui nous intéresse pour la présente étude, les cotations vont de zéro à 7, cette dernière valeur correspondant aux colorants "les plus solides", c'est-à-dire les plus stables à l'action de la lumière.

- I - ECARLATE GN

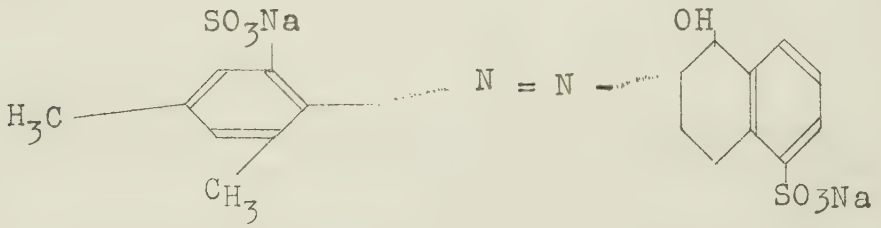
Sel disodique de l'acide (sulfo-6' m-xylylazo-I') -2 hydroxy-1 -naphtalène sulfonique-5

Colour Index 2º Edition 1956 : nº 14 815 : Food Red 2

Synonymes : Ecarlate acide JN A-LF (Cie Française des matières colorantes : CFMC)
Rouge saumon G AF (Ciba)
Rouge saumon, Rouge écarlate A (Geigy)
Scarlach GN type 8019, Lebensmittel Rot nº 6 (Allemagne)
Scarlatto GN (Italie)
Scharlaken GN (Pays Bas)
Scarlet GN specially pure (Pays Anglo-Saxons)

Formule : Brute : $C_{18}H_{14}N_2O_7S_2Na_2$

développée :



Poids moléculaire : 470,1

Colorant à usages uniquement alimentaires, pharmaceutiques ou cosmétologiques.

Synthèse :

Il est généralement obtenu par copulation à pH 9 à 9,5 du diazo de l'acide diméthyl-1,3 amino-4 benzène sulfonique-5 (Sel X) avec de l'acide hydroxy-1 naphtalène sulfonique-5.

Impureté de fabrication :

On peut trouver un colorant voisin obtenu par copulation de l'acide diméthyl-1,3 amino-4 benzène-sulfonique-6 avec l'acide hydroxy-1 naphtalène sulfonique-5.

Solubilités approximatives (en g. au litre)

eau distillée	(à 20ºC	80
	(à 60ºC	140
éthanol	(à 50º	12 à 15
	(absolu	presque insoluble

"Solidité à la lumière" (en solution aqueuse) : très bonne : 6

- 2 - AZORUBINE - CARMOISINE -

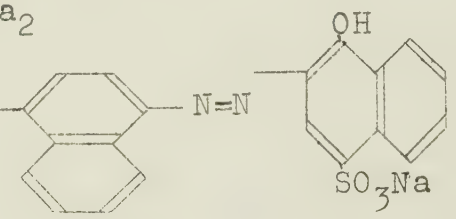
Sel disodique de l'acide (sulfo-4' naphtylazo-1')-2 hydroxy-1 naphtalène sulfonique-4.

Tables de Schultz 7º Edition (82) : nº 208
Colour Index 1º Edition 1924 : nº 179
2º Edition 1956 : nº 14 720 : Food red 3

Synonymes : Nacarat A-LF (CFMC)
Azorubine AF (Ciba)
Rouge fruit A extra jaunâtre (Geigy)
Azorubin S type 8019, Lebensmittel rot nº 1 (Allemagne)
Azorubina (Italie)
Hexacol Carmoisine, Edicol supra Carmoisine W (Pays Anglo-saxons)

Formule : brute : $C_{20}H_{12}N_2O_7S_2Na_2$

développée :



Poids moléculaire : 502,4

Découvert en 1875 par le chimiste français Roussin, et non par Witt en 1883 comme le prétendent les Anglo-Saxons.

Colorant à usages alimentaires, pharmaceutiques ou cosmétologiques quand il est purifié, mais à usages également tinctoriaux (Acid Red 14 du Colour Index) et en imprimerie.

Synthèse :

Ce produit est généralement obtenu par copulation à pH 9 à 9,5 du diazo de l'acide naphtionique (acide amino-1 naphtalène sulfonique-4) avec l'acide hydroxy-1 naphtalène sulfonique-4 (acide alpha naphtolsulfonique-4 ou acide Néville Winther).

Impureté de fabrication :

On peut trouver de l'acide naphthionique combiné à son dérivé diazoté.

Solubilités approximatives : (en g au litre)

eau distillée	(à 20º C	20
	(à 60º C	40
éthanol	(à 50º	5
	(absolu	pratiquement insoluble.

"Solidité à la lumière" (en solution aqueuse) : assez bonne : 4

- 3 - COCCINE NOUVELLE - PONCEAU 4R

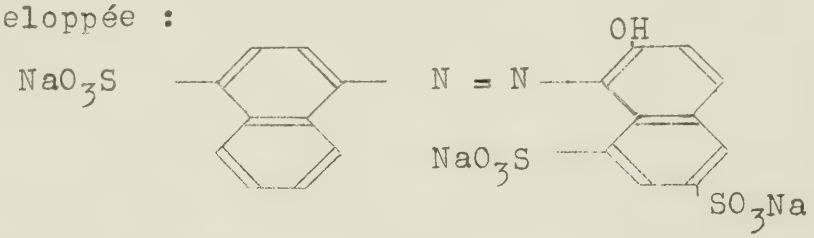
Sel trisodique de l'acide (sulfo-4' naphtylazo-1')-1 hydroxy-2 naphtalène disulfonique-6,8.

Tables de Schultz 7º Edition : nº 213
Colour Index 1º Edition 1924 : nº 185
2e Edition 1956 : nº 16 255 : Food Red 7

Synonymes : Coccine nouvelle A-LF (CFMC)
Ponceau brillant 4RE-AF (Ciba)
Rouge fraise A (Geigy)
Rouge cochenille A (Belgique, Luxembourg)
Cochenillerot A besonders rein, Neu Coccin, Ponceau brillant besonders rein, Lebensmittel Rot nº 4 (Allemagne)
Rosso scarlatto Vittoria, Rosso cocciniglia A (Italie)
Cochenille Rood (Pays Bas)
New Coccine, Cochineal Red A specially pure (Pays Anglo-saxons).

Formule : brute : $C_{20}H_{11}N_2O_{10}S_3Na_3$

développée :



Poids moléculaire : 604,5

Découverte en 1878 par Baum.

Colorant à usages alimentaires, pharmaceutiques ou cosmétologiques quand il est purifié, mais aussi à usages tinctoriaux (Acid Red 18 du Colour Index) et en imprimerie.

Synthèse :

Ce produit est généralement obtenu par copulation à pH 9 à 9,5 du diazo de l'acide naphthionique (acide amino-1 naphtalène sulfonique-4) avec de l'acide hydroxy-2 naphtalène disulfonique-6,8 (acide bêta naphtol disulfonique-6,8 ou sel O).

Impuretés de fabrication :

On peut trouver :
- une combinaison de l'acide naphthionique avec son dérivé diazo,
- une combinaison de l'acide naphthionique avec un produit de décomposition de ce propre dérivé diazo : l'acide hydroxy-1 naphtalène sulfonique-4 (acide Néville Winther).

Solubilités approximatives (en g au litre)

eau distillée	à 20° C	40
	à 60° C	40
éthanol	à 50° C	5
	absolu	pratiquement insoluble.

"Solidité à la lumière" (en solution aqueuse) : bonne : 5.

- 4 - AMARANTHE - BORDEAUX S

Sel trisodique de l'acide (sulfo-4' naphtylazo-I')-1 hydroxy-2 naphtalène disulfonique-3,6.

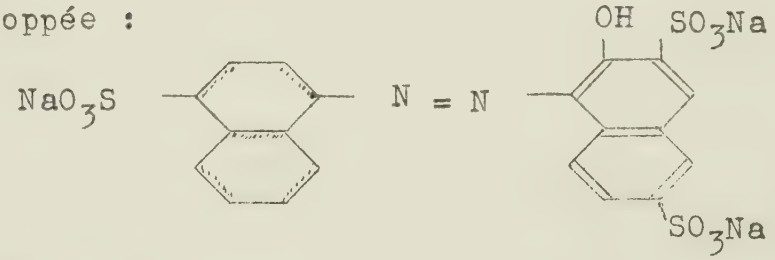
Ce colorant est de configuration générale identique à la coccine, mais les groupes sulfoniques de la fraction naphtolique de la molécule sont placés différemment.

Tables de Schultz 7e édition : nº 212
Colour Index 1º Edition 1924 : nº 184
2º Edition 1956 : nº 16185 : Food Red 9

Synonymes : Bordeaux S A-LF (CFMC)
Azorubine 2B-AF (Ciba)
Rouge fruit A (Geigy)
Rouge naphtol S (Belgique, Luxembourg)
Naphtolrot S conc. besonders rein, Bordo S, Amaranth S besonders rein, Lebensmittel Rot nº 3 (Allemagne)
Bordeaux Acido B; Rosso naftolo S (Italie)
Amarant (Pays Bas)
FD & C Red nº 2 (Pays anglo-saxons)

Formule : brute : $C_{20}H_{11}N_2O_{10}S_3Na_3$

développée :



Poids moléculaire : 604,5

Découvert en 1878 par Baum.

Colorant à usages alimentaires, pharmaceutiques ou cosmétologiques quand il est purifié, mais à usages également tinctoriaux (Acid Red 27 du Colour Index).

Synthèse :

Ce produit est généralement obtenu par copulation à pH 9 à 9,5 du diazo de l'acide naphthionique (acide amino-1 naphtalène sulfonique-4) avec l'acide hydroxy-2 naphtalène disulfonique-3,6 (acide bêta naphtol disulfonique-3,6, dit Acide R).

Impuretés de fabrication :

On peut trouver :

- un colorant obtenu par copulation du diazo de l'acide naphthionique avec l'acide hydroxy-2 naphtalène sulfonique-6 (Acide de Schaeffer), impureté de la deuxième matière première (Acide R).

- un colorant obtenu par copulation du diazo de l'acide naphthionique avec le produit de décomposition de ce diazo : acide hydroxy-1 naphtalène sulfonique-4 (Acide Neville Winther).

- un colorant obtenu par copulation du diazo de l'acide naphthionique avec l'acide naphthionique lui-même.

Solubilités approximatives : (en g au litre)

eau distillée	(à 20º C	60
	(à 60º C	100
éthanol	(à 50^{c}	3 à 4
	(absolu	pratiquement insoluble.

"Solidité à la lumière" (en solution aqueuse) : médiocre : 2 à 3.

- 5 - ERYTHROSINE

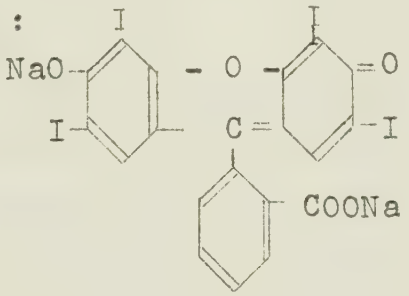
Sel disodique ou dipotassique de la tétraiodofluoresoéine

Tables de Schultz 7è Edition : nº 887
Colour Index 1º Edition 1924: nº 773
2º Edition 1956: nº 45430 : Food Red 14

Synonymes : Erythrosine A-LF (CFMC)
Rose nouveau bleuâtre (Geigy)
Erythrosine I ou J besonders rein (Allemagne)
Erytrosina (Italie)
Usacert Red nº 3, FD & C Red 3, Maple Erythrosine,
Erythrosine A ou BS (Pays anglo-saxons).

Formule : brute : $C_{20}H_6O_5I_4Na_2, OH_2$

développée :



Poids moléculaire :

Sel de Na	anhydre : 879,9	à I OH_2 :	897,9
Sel de K	anhydre : 912,1	à I OH_2 :	930,1

Découvert en 1876 par Kussmaul.

Colorant à usages alimentaires, pharmaceutiques ou cosmétologiques quand il est purifié, mais à usages également tinctoriaux (Acid red 51 du Colour Index), bien que d'un intérêt très restreint dans ce dernier cas, en raison de la mauvaise solidité de ses teintures à la lumière. Sert aussi en imprimerie.

Observations :

- Il convient de ne pas confondre ce produit avec l'érythrosine G ou R, où jaune d'orient, ou iodéosine, qui est le même composé iodé, mais non salifié, donc insoluble dans l'eau, mais très soluble dans l'alcool : en général, ce dernier composé est plus impur que l'érythrosine et renferme des dérivés diiodé et triiodé.
- Rappelons que l'éosine est le même composé, où l'iode est remplacé par le brôme (éosine à l'eau) et que lorsque ce composé n'est pas salifié, on le dénomme éosine à l'alcool.

- la molécule d'érythrosine est normalement hydratée à 1 OH_2 mais on peut arriver à une hydradation pouvant avoisiner 4 OH_2 lorsqu'elle est fortement humide.

- les pourcentages des éléments de base du colorant pur sans diluants sont les suivants :

	anhydre	à 1 OH_2
Iode	57,7	56,5
Sodium	5,23	5,12

Synthèse :

Ce produit est obtenu par iodation de la fluorescéine en solution aqueuse ou alcoolique, en présence de lessive de soude ou de potasse.

Impuretés de fabrication :

Les colorants secondaires pouvant accompagner le produit pur sont des dérivés di et triiodés.

Solubilités approximatives (en g au litre)

eau distillée	(à 20º C	35
	(à 60º C	70
éthanol	(à 50^c	8 à 10
	(absolu	3

"Solidité à la lumière" (en solution aqueuse) : mauvaise:1.

Nota : Il y a lieu de remarquer que l'érythrosine pourrait très probablement être interdite dans un avenir plus ou moins proche, dans le cadre du Marché Commun Européen, pour les usages alimentaires, ceci en raison de sa teneur en iode, qui peut ne pas être sans inconvénients si les aliments ingérés le sont fréquemment et en fortes quantités (bonbons chez les enfants, par exemple).

- 6 - ALIZARINE SYNTHETIQUE ET SES DERIVES SULFONES

Le seul produit pratiquement employé, qui nous intéresse ici, est le dérivé monosodique sulfoné de l'alizarine, la base n'étant employée qu'en teinturerie (Alizarine).

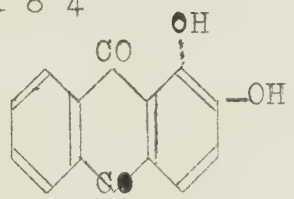
	Alizarine	Dérivé sulfoné
Tables de Schultz 7e Edition	nº 1141	nº 1145
Colour Index 1º Edition 1924	nº 1027	nº 1034
2º Edition 1956	nº 58000	nº 58005
	Mordant red II	Mordant red 3
	dihydroxy-1,2 anthraquinone.	sel monosodique de l'acide dihydroxy-1,2 anthraquinone sulfonique-3.

Synonymes : Alizarine L,B
Alizarine Red (pays anglo-saxons)

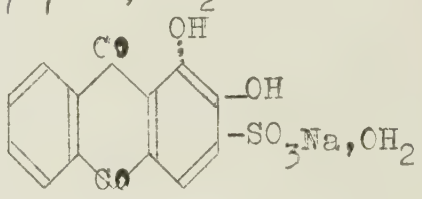
Seules sont alimentaires : Alizarine S A-LF (CFMC) Rouge alizarine SW AF (Ciba) à côté de nombreux autres utilisés en textile.

Formule brute : $C_{14}H_8O_4$ $C_{14}H_7O_7SNa, OH_2$

développée :



alizarine



alirarine S

Poids moléculaire 240,2 361

Découvert par : Robiquet et Colin en 1826 — Graebe et Liebermann en 1871

L'alizarine est d'origine naturelle (garance, ...) ou synthétique selon de nombreux procédés de préparation.

Le dérivé sulfoné est obtenu par sulfonation de l'alizarine par l'acide sulfurique fumant, puis transformation en sel de sodium.

Les usages alimentaires, pharmaceutiques ou cosmétologiques du dérivés sulfoné de l'alizarine sont relativement restreints eu égard à leur utilisation tinctoriale importante, (Mordant red 3 du Colour Index). Son pouvoir colorant est d'ailleurs le plus faible de tous ceux des colorants autorisés et il est très influencé par le pH.

Solubilités approximatives (en g au litre)

eau distillée	(à 20º C	20
	(à 60º C	50
éthanol	(à 50^{c}	4
	(absolu	0,1

"Solidité à la lumière" (en solution aqueuse) : assez bonne : 4.

- 7 - JAUNE ORANGÉ S - JAUNE SOLEIL

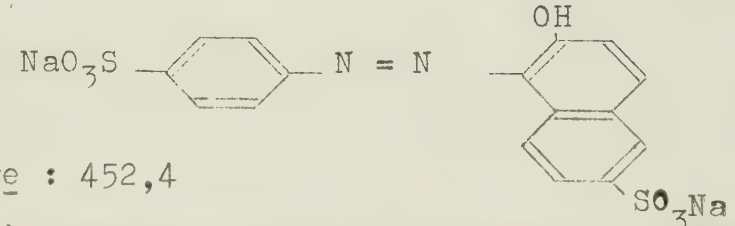
Sel disodique de l'acide (sulfo-4' phénylazo-1')-1 hydroxy-2 naphtalènesulfonique-6.

Colour Index 2º Edition 1956 : nº 15985 : Food Yellow 3

Synonymes : Jaune soleil A-LF (CFMC)
Jaune orangé S-AF (Ciba)
Orangé soleil A (Geigy)
Jaune sunset (Belgique, Luxembourg)
Gelborange S, Orange RGL besonders rein, Lebensmittel orange nº 2, à ne pas confondre avec l'orange GGN (dont le SO_3Na sulfanilique est en méta au lieu de para par rapport à l'azote), qui est le Food orange 2 du Colour Index (Allemagne).
Giallo tramonto, Giallo Arancio S, Tramonto FCF (Italie)
Zonnegeel FCF (Pays Bas)
Sunset Yellow, FD & C Yellow 6 (Pays anglo-saxons)

Formule : brute : $C_{16}H_{10}N_2O_7S_2Na_2$

développée :



Poids moléculaire : 452,4

Colorant à usages uniquement alimentaires, pharmaceutiques ou cosmétologiques.

Synthèse :

Ce composé est obtenu par copulation à pH 9 à 9,5 du diazo de l'acide sulfanilique (acide amino-1 benzène sulfonique-4) avec l'acide hydroxy-2 naphtalène sulfonique-6 (Acide Schaeffer).

Solubilités approximatives (en g au litre)

eau distillée	(à 20º C	90
	(à 60º C	260
éthanol	(à 50°	10
	(absolu	0,1

"Solidité à la lumière" (en solution aqueuse) : bonne : 5.

- 8 - JAUNE SOLIDE = JAUNE ACIDE R

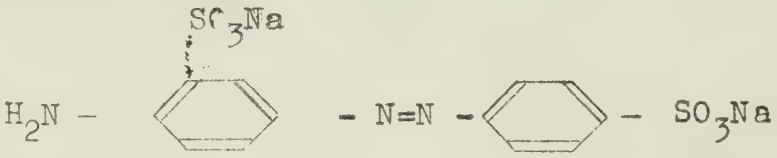
Aminophenylsulfonate de sodium azophénylsulfonate de sodium.

Tables de Schultz 7ème Edition nº 172
Colour Index 1º Edition 1924 : nº 16
2º Edition 1956 : nº 13 015 : Food Yellow 2

Synonymes : Echtgelb Extra besonders rein, Echtgelb SX extra besonders rein, Lebensmittel Gelb nº 1 (Allemagne)
Giallo solido extra (Italie)
Echtgeel (Pays Bas)

Formule : brute : $C_{12}H_9N_3O_6S_2Na_2$

développée :



Poids moléculaire : 401,1

Découvert en 1877 par Köhler et 1878 par Grässler.
Colorant à usages pharmaceutiques ou cosmétologiques quand il est purifié, mais également tinctoriaux (Acid Yellow 9 du Colour Index), mais peu usité dans ce dernier cas. Il est employé comme alimentaire dans certains pays (Allemagne notamment) et va probablement être autorisé sous peu en France à ce point de vue dans le cadre du marché commun. Il n'est pas actuellement fabriqué en France pour l'usage pharmaceutique.

Synthèse :

Ce produit est généralement obtenu par sulfonation du chlorhydrate d'aminoazobenzène par l'acide sulfurique fumant, puis transformation, en sel de sodium.

Impuretés de fabrication :

Le produit commercial ne doit pas renfermer plus de 3% de dérivé monosulfoné (Arrêté du 21 janvier 1959). C'est le seul colorant pour lequel la législation fixe une limite pour une teneur en colorant accessoire.

Solubilités approximatives (en g au litre)

eau distillée	(à 20º C	60
	(à 60º C	80
éthanol	(à 50c	25
	(absolu	0,1

"Solidité à la lumière" (en solution aqueuse) : bonne : 5.

- 9 - TARTRAZINE - JAUNE TARTRIQUE

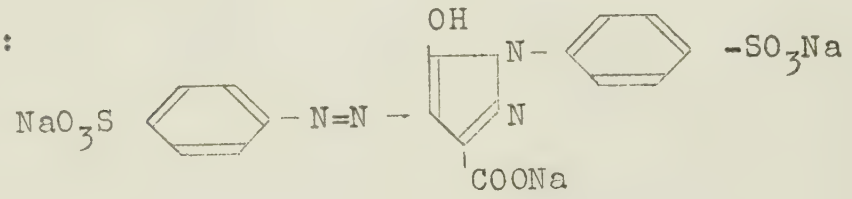
Sel trisodique de l'acide (p.sulfophenylazo)-4 (p.sulfophenyl)-1 hydroxy-5 pyrazol carboxylique-3.

Tables de Schultz 7e édition nº 737
Colour Index 1º Edition 1924 nº 640
2º Edition 1956 nº 19140 : Food Yellow 4

Synonymes : Tartrazine A-LF (CFMC)
Jaune citron T -AF (Ciba)
Jaune citron A (Geigy)
Hydrazingelb O, Tartrazin O ou XX besonders rein, Tartrazin EXX, Lebensmittel Gelb nº 2 (Allemagne)
Tartrazina AJ (Italie)
Edicol supra Tartrazine N, FD & C Yellow 5, Hexacert Yellow 5, Hexacol Tartrazine FQ, Tartrazol Yellow, Usacert Yellow 5 (Pays anglo-saxons).

Formule : brute : $C_{16}H_9N_4O_9S_2Na_3$

développée :



Poids moléculaire : 534,4

Découverte en 1884 par Zugler.
Colorant à usages alimentaires, pharmaceutiques ou cosmétologiques quand il est purifié, mais à emplois également tinctoriaux (Acid Yellow 23 du Colour Index) et en imprimerie.

Synthèse :

Ce composé est obtenu de différentes manières parmi lesquelles nous citerons :
- par action de deux molécules d'acide phénylhydrazine p-sulfonique sur une molécule d'acide dioxytartrique,
- par combinaison d'acide sulfanilique diazoté avec de l'éther oxalacétique, condensation du produit formé avec de l'acide phénylhydrazine p-sulfonique et hydrolyse de cet ester par une solution de soude caustique.

Solubilités approximatives (en g au litre)

eau distillée	(à 20º C	50 à 60
	(à 60º C	200
éthanol	(à 50c	6
	(absolu	pratiquement insoluble

"Solidité à la lumière" (en solution aqueuse) : bonne : 5.

- 10 - CHRYSOÏNE S

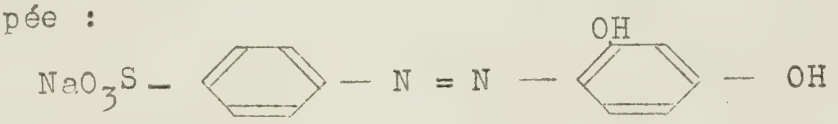
Sel monosodique de l'acide dihydroxy-2,4 azophenyl sulfonique-4'

Tables de Schultz 7e Edition : nº 186
Colour Index 1º Edition 1924 : nº 148
2º Edition 1956 : nº 14270 : Food Yellow 8

Synonymes : Chrysoïne S A-LF (CFMC)
Chrysoïne S-4F (Ciba)
Jaune orange (Geigy)
Chrysoin S besonders rein, Tropäolin O (Allemagne)
Crisoina S, Jaune résorcinol A (Italie)
Chrysoine G (Pays Bas)
Resorcinol Yellow, Tropaeolin O, Yellow T, Tropaeolin R, Gold Yellow (Pays anglo-saxons).

Formule : brute : $C_{12}H_9N_2O_5SNa$

développée :



Poids moléculaire : 316,3

Découvert en 1875 par Griess et en 1876 par Witt.
Colorant à usages alimentaires, pharmaceutiques ou cosmétologiques quand il est purifié, mais également employé au point de vue tinctorial (Acid orange 6 du Colour Index).

Il convient de ne pas confondre ce composé (Tropéoline O ou R) avec les tropéolines suivantes :

Tropéoline D (ou méthylorange ou Orangé Poirrier III), qui est le sel de sodium de l'hélianthine, indicateur d'acidimétrie,

Diverses tropéolines, réactifs biologiques (tropéolines 0002 et 00) ou colorants textiles (tropéoline RNP).

Synthèse :

Ce composé est obtenu par copulation à pH 1 à 1,5 du diazo de l'acide sulfanilique (acide amino-1 benzène sulfonique-4) avec la résorcine.

Solubilités approximatives (en g au litre)

eau distillée	(à 20º C	5
	(à 60º C	6,5
éthanol	(à 50°	5
	(absolu	0,3

"Solidité à la lumière" (en solution aqueuse) : médiocre : 3

- 11 - JAUNE DE QUINOLEINE

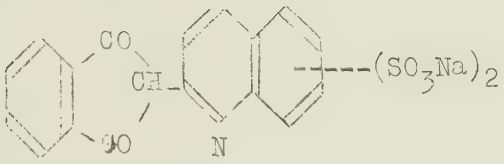
Mélange des sels sodiques des acides monosulfoniques et disulfoniques de quinophtalone et de quinolylindandione.

Tables de Schultz 7º Edition : nº 918
Colour Index 1º Edition 1924 : nº 801
2º Edition 1956 : nº 47 005 : Food Yellow 13

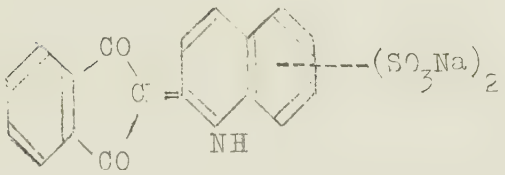
Synonymes : Jaune de quinoléine A-LF (CFMC)
Jaune canari A (Geigy)
Jaune de chinoline (Belgique, Luxembourg)
Chinolingelb Wasser 1, Chinolingelb extra, Lebensmittel Gelb nº 3, (Allemagne)
Giallo chinolina (Italie)
Chinoline Geel (Pays Bas)
Quinoline Yellow S (Pays anglo-saxons)

Formule : brute : $C_{18}H_9NO_8S_2Na_2$ et $C_{I8}H_{IO}O_5SNa$

développée :



et



Poids moléculaire : dérivé disulfoné : 477,4
dérivé monosulfoné 375,3

Teneur en azote % : (dérivé disulfoné 2,93
(dérivé monosulfoné 3,73

Découvert en 1882 par Jacobsen.
Colorant à usages alimentaires, pharmaceutiques ou cosmétologiques quand il est purifié, mais à emplois également tinctoriaux (Acid Yellow 3 du Colour Index).

Synthèse :

Ce composé est obtenu par condensation de la quinaldine et de l'anhydride phtalique, suivie de sulfonation : on obtient un mélange de dérivés mono et disulfoniques, ces derniers étant les plus abondants.

Solubilités approximatives (en g au litre)

eau distillée	(à 20° C	20
	(à 60° C	200
éthanol	(à 50° C	7
	(absolu	pratiquement insoluble

"Solidité à la lumière" (en solution aqueuse) : bonne : 5.

- 12 - INDIGOTINE SYNTHETIQUE - CARMIN D'INDIGO

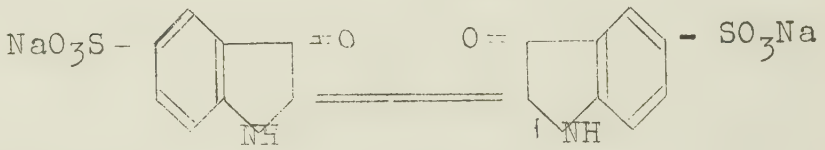
Sel disodique de l'acide indigotinedisulfonique-5,5'.

Tables de Schultz 7º Edition : nº 1309
Colour Index 1º Edition 1924 : nº 1180
2º Edition 1956 : nº 73015 : Food Blue I

Synonymes : Indigotine A-LF (CFMC)
Indigotine concentrée poudre AF (Ciba)
Bleu raisin A (Geigy)
Indigocarmin (Belgique, Luxembourg)
Indigokarmin, Indigotin I besonders rein, Indigotin Ia, Lebensmittel Blau nº 2, (Allemagne)
Carmino d'indaco, Indigotina, Indigo Carmine ALA (Italie)
Maple Indigo Carmine, Usacert blue nº 2, FD & C blue 2 (Pays anglo-saxons)

Formule : brute : $C_{16}H_8N_2O_8S_2Na_2$

développée :



Poids moléculaire : 466,4

Découvert en 1740 par Barth et synthétisé en 1870 par Bayer et Emmerling.

Colorant à usages alimentaires, pharmaceutiques et cosmétologiques quand il est purifié, ainsi que comme indicateur de virage (purifié), mais surtout à usage tinctoriaux très développés (Acid Blue 74 du Colour Index).

Synthèse :

Ce produit est obtenu par sulfonation du sulfonate d'indigo par l'acide sulfurique légèrement fumant.

Impuretés de fabrication.

On peut trouver le dérivé monosulfoné.

Solubilités approximatives (en g au litre)

eau distillée	à 20º C	10
	à 60º C	14
éthanol	à 50°	0,9
	absolu	0,1

"Solidité à la lumière" (en solution aqueuse) : mauvaise 1 à 2

- 13 - BLEU PATENTE - BLEU PATENTE V

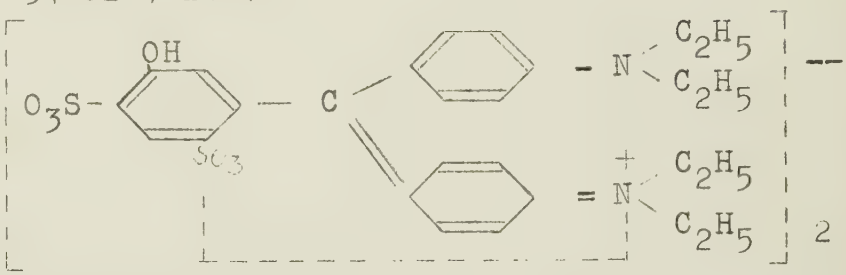
Sel calcique (magnésien ou sodique) de l'anhydride du di(diéthylamino-4 phenyl)(hydroxy-5 disulfo-2,4 phenyl) methanol.

Tables de Schultz 7º Edition : nº 826
Colour Index 1º Edition 1924 : nº 712
2º Edition 1956 : nº 42051 : Food Blue 3

Synonymes : Bleu patenté nouveau A-LF (CFMC)
Bleu patenté SF extra AF (Ciba)
Bleu patenté V (Belgique, Luxembourg)
Patent Blau, Lebensmittel Blau nº 3 (Allemagne)
Bleu patent V (Italie)
Patent Blauw (Pays-Bas)
Patent blue (Pays anglo-saxons)

Formule : brute : $C_{54}H_{62}N_4O_{14}S_4Ca$

développée



Poids moléculaire : 1159,4 (sel calcique)

Découvert en 1902 par Steiner.

Colorant à usages alimentaires, pharmaceutiques ou cosmétologiques quand il est purifié, mais aussi tinctoriaux (Acid blue 1 du Colour Index : bleu acide brillant, bleu kiton) et également en imprimerie.

Il y a lieu de noter qu'il existe certains bleus patentés dont le radical métallique est le magnésium ou le sodium : ils ne sont pas autorisés en France comme produits pour l'alimentation, mais sont autorisés en pharmacie : ils portent la référence 42045 au Colour Index au lieu de 42051.

Synthèse :

Ce composé peut être obtenu de différentes manières, parmi lesquelles nous citerons :

- condensation du métanitrobenzaldéhyde avec deux molécules de diéthylaniline réduction du nitro tétraéthyl diamino triphénylméthane formé en dérivé aminé, qu'on diazote et convertit en dérivé hydroxylé correspondant. Le sulfonate de ce dernier est transformé en sel de calcium dans le cas des colorants alimentaires ou pharmaceutiques.

- condensation du m-hydroxybenzaldéhyde avec deux molécules de diéthylaniline, sulfonation de l'hydroxytétraméthyl diaminotriphénylméthane formé et transformation en sel de calcium, puis oxydation.

- condensation de l'acide 4-formyl-m- benzènedisulfonique avec la N,N_1 diéthylaniline, oxydation puis transformation en sel de calcium.

Solubilités approximatives (en g au litre)

eau distillée	(à 20ºC	5 à 6
	(à 60ºC	20
éthanol	(à 50^c	1
	(absolu	0,5

"Solidité à la lumière" (en solution aqueuse) : bonne : 5

- 14 - BLEU SOLANTHRENE RS - BLEU D'INDANTHRENE RS

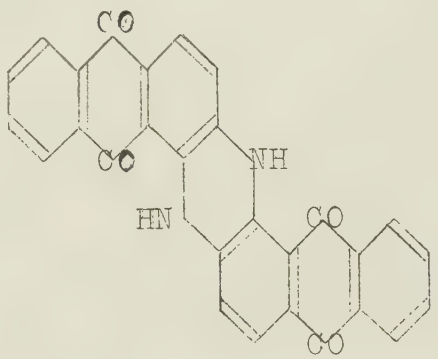
N,N'-dihydro anthraquinone azine 1,2,1',2'

Tables de Schultz 7º Edition : nº 1228
Colour Index 1º Edition 1924 : nº 1106
2º Edition 1956 : nº 69800

Synonymes : Bleu solanthrène RS A-LF (CFMC)
Bleu A pour l'azurage des sucres (Geigy)
Indanthrenblau RS ou RZ, Lebensmittel Blau nº 1 (Allemagne)
Azzuro di Idantrène (Italie)
Indantreen blauw RS (Pays Bas)

Formule : brute : $C_{28}H_{14}N_2O_4$

développée :



Poids moléculaire : 442

Découvert en 1901 par Bohn.
Colorant utilisé en alimentation, pharmacie quand il est purifié, mais seulement comme agent d'azurage (des sucres notamment) à l'état de pigment insoluble. Employé par ailleurs en teinturerie comme colorant de cuve (Wat blue 4 du Colour Index).

Synthèse :

Parmi les divers modes de synthèse de ce composé, le plus courant est le suivant : traitement de l'amino-2 anthraquinone par la potasse caustique en présence de nitrate de potassium (où de chlorate de potassium, de glucose ou d'un sel organique), ce qui donne un produit à l'état de très fine division par oxydation à l'air, facilement dispersable. Il a malheureusement trop souvent tendance à présenter des teneurs en impuretés minérales (Arsenic et métaux lourds) trop importantes.

Solubilités approximatives (en g au litre)

eau, étanol : nulles. Mais ce produit donne des dispersions plus ou moins stables selon la finesse de la micronisation.

"Solidité à la lumière" (en suspensions) : très bonne : 7 à 8

- 15 - NOIR BRILLANT BN

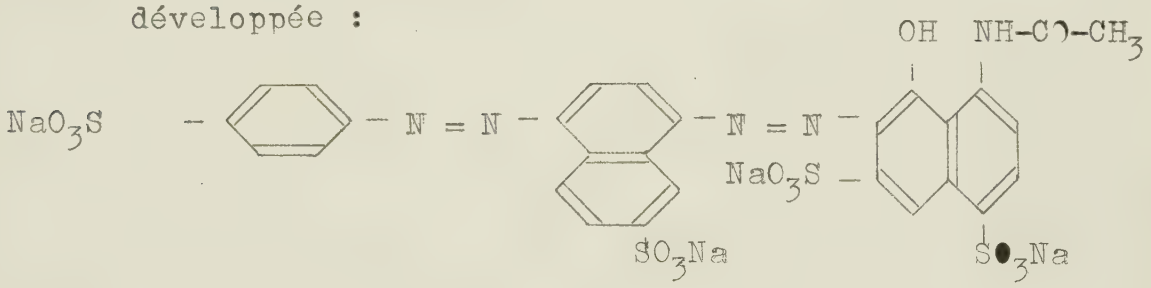
Sel tétrasodique de l'acide (sulfo-4 phénylazo-1)-4' (sulfo-7' naphtylazo-1')-2 hydroxy-1 acétyl amino-8 naphtalènedisulfonique-3,5.

Colour Index 2º Edition 1956 : nº 28440 : Food Black I

Synonymes : Noir acide brillant BN A-LF (CFMC)
Noir brillant N-AF (Ciba)
Noir brillant A (Geigy)
Brillant Schwarz BN besonders rein, Lebensmittel Schwarz nº 1 (Allemagne).
Nero brillante BN (Italie)
Briljant Zwart BN (Pays-Bas)
Brilliant Black NFQ, Hexacol Black PN (Pays anglo-saxons).

Formule : brute : $C_{28}H_{17}N_5O_{14}S_4Na_4$

développée :



Poids moléculaire : 867,7

Colorant à usages uniquement alimentaires, pharmaceutiques ou cosmétologiques, donc purifié.

Synthèse :

Ce composé est préparé par copulation à pH 2,5 à 3 du diazo de l'acide sulfanilique (acide amino-1 benzènesulfonique-4) avec l'acide amino-1 naphtalènesulfonique-7 (Acide de Clèves-1,7). Le dérivé obtenu est diazoté, puis copulé à pH 9 à 9,5 avec l'acide acétylamino-1 hydroxy-8 naphtalène disulfonique-4,6 (acide acétyl-K).

Impuretés de fabrications :

On peut rencontrer :

I - le colorant lui-même non acétylé,
2 - le monoazoïque constituant le colorant intérmédiaire,
3 - le monoazoïque obtenu par décomposition du diazo de l'acide amino-1 naphtalène sulfonique-7 avec l'acide acétylamino-1 hydroxy-8 naphtalène disulfonique-4,6.
4 - En revanche le produit doit présenter une certaine proportion de dérivé diacétylé pour fournir la nuance de colora-
5 - le monoazoique obtenu par décomposition du diazo du colorant précédent.
6 - le monoazoïque obtenu par copulation du diazo de l'acide amino-1 naphtalène sulfonique-7 avec l'acide amino-1 hydroxy-8 naphtalène disulfonique-4,6.

En revanche le produit doit présenter une certaine proportion du dérivé diacétylé pour fournir la nuance de coloration désirée : le spot jaune qu'on obtient en chromatographie ne doit donc pas être considéré comme une impureté mais comme un composant nécessaire.

Solubilités approximatives (en g au litre)

eau distillée (à 20º C 10
(à 60º C 12

éthanol (à 50°C
(absolu pratiquement insoluble.

"Solidité à la lumière" (en solution aqueuse) bonne : 5.

2 - COLORANTS VOISINS DES COLORANTS AUTORISES

Certains peuvent penser qu'étant donné la multitude des matières colorantes, souvent fort voisines les unes des autres, il est possible de confondre, même avec des essais multiples d'identification, certains colorants non autorisés en France avec ceux qui sont actuellement agréés comme alimentaires ou pour les usages pharmaceutiques.

C'est dans le but de répondre à cette question que nous avons jugé bon d'examiner un certain nombre de colorants, qui pourraient être confondus avec les colorants officiels et qui souvent sont autorisés à l'étranger (et le seront peut être dans un proche avenir en France avec l'entrée en vigueur du Marché Commun). Nous y avons adjoint d'autres colorants non alimentaires, mais de formule voisine de ceux étudiés par ailleurs, afin de pouvoir juger des différences de réactions de caractérisation qu'ils peuvent donner.

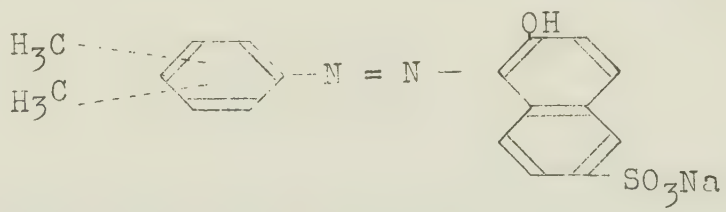
Ils sont énumérés rapidement ci-dessous et comparés, quand cela est possible, avec les colorants officiels qui leurs sont apparentés.

A - ORANGE XYLIDINE L

Fabriqué en France par CFMC sous cette dénomination, on le trouve en Allemagne sous le nom d'Acilan rot (Bayer) et dans les pays anglo-saxons sous celui de Scarlet G.

C'est l'acid orange 17 du Colour Index 2º Edition (nº 16 020).

Il est uniquement employé en textiles et en papeterie. Mais il est assez voisin de l'Ecarlate GN répertorié dans notre étude sous le nº 1, d'où l'indexation ≠ 1 que nous lui donnons dans les tableaux comparatifs ultérieurs :



Sa formule montre qu'il diffère de l'Ecarlate GN par le fait qu'il lui manque un groupement sulfonique sur la partie xylidine de la molécule, dont les emplacements méthyl sont par ailleurs indéfinis, la préparation étant faite à partir de xylidines industrielles. En outre, la fixation azoïque sur la fraction naphtolique est placée différemment.

B - PONCEAU 2R

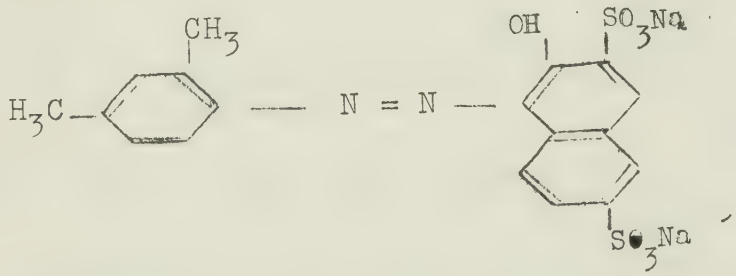
Ce composé est répertorié par le Colour Index 2º Edition sous les rubriques suivantes : Food Red 5 et Acid Red 26, sous le nº 16150. C'est dire qu'il est aussi bien à usages textiles qu'alimentaires : il est autorisé à ce point de vue dans certains pays.

Les dénominations commerciales sont les suivantes, au point de vue alimentaire seulement :

Ponceau 2R ou RR
Ponceau ABN (Italie)
Ponceau RR type 8019 (Allemagne)
Edicol supra Ponceau R (Angleterre)

Il était d'ailleurs antérieurement autorisé en France depuis 1908 jusqu'en 1958 où il a été supprimé de la liste des colorants autorisés. Il est préparé à partir de la 2,4 xylidine.

Sa formule est la suivante :



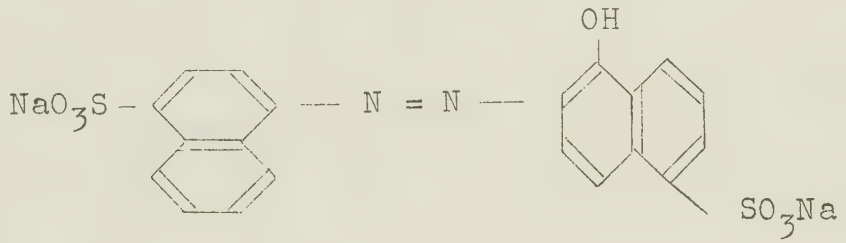
Il est assez voisin de l'orangé de xylidine L, cité ci-dessus, dont il ne diffère que par l'emplacement bien défini des groupements métyl de la xylidine et par un groupement sulfonique supplémentaire sur la fraction naphtolique de la molécule, il a la même formule que l'Ecarlate GN, à la différence près de l'emplacement d'un des groupements sulfoniques, d'où l'indexation ≠ I que nous lui donnerons.

C - CHROMOTROPE F4B

Ce colorant, que nous indexons ≠ 2, est fabriqué par CFMC en France, mais est également dénommé Bleu chrome solide R par Ciba et Bleu chrome acide 2B par Geigy. Il est à usages uniquement textiles et le Colour Index 2º Edition le répertorie comme Acid Red 12 sous le nº 14.835.

Il ne diffère de l'Azorubine que par le fait que le

groupement sulfonique de la fraction naphtolique de sa molécule est en 5 au lieu de 4, c'est-à-dire qu'il a été obtenu par synthèse à partir de l'acide hydroxy-1 naphtalène sulfonique-5 au lieu de l'acide sulfonique-4 :



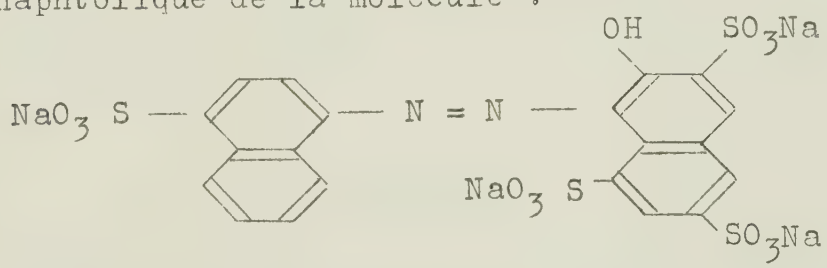
D - PONCEAU 6R

Couramment utilisé comme colorant alimentaire ou pharmaceutique dans certains pays sous la dénomination Food Red 8 du Colour Index 2º Edition sous le nº 16290 et sous les marques commerciales suivantes :

Ponceau 6R besonders rein (Bayer)
Ponceau brillant 6RC besonders rein (Cassela)) (Lebensmittel Rot nº5 ((Allemagne)

Il est également utilisé en textiles sous la rubrique Acid red 41 du Colour Index 2º Edition.

Il ne diffère de l'amaranthe que par un groupement sulfonique supplémentaire : il a donc 4 groupements sulfoniques au lieu de 3, pour ce dernier, d'où l'indexation ≠ 4 que nous lui donnons. Le groupement supplémentaire est en 8 sur la partie naphtolique de la molécule :



Il sera sous peu autorisé en France dans le cadre du Marché Commun.

E - ROUGE CERISE

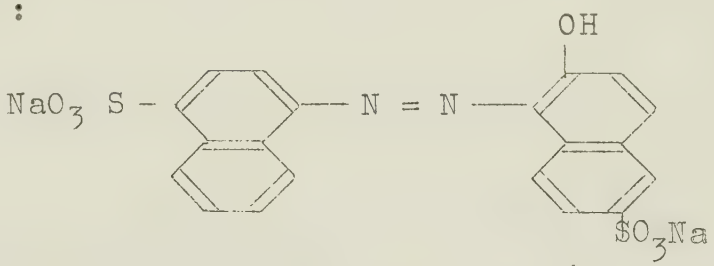
Utilisé comme colorant alimentaire dans certains pays et connu sous les noms de :

Rouge solide extra concentré (CFMC)
Rouge cerise E-AF (Ciba)
Rouge cerise A (Geigy)
Echtrot besonders rein (Bayer), Naphtolrot GR, Lebensmittel Rot nº 2 (Allemagne)
Rouge solide E (Belgique, Luxembourg)
Certicol fast red E, Dulf fast red, Solid Red E (Pays anglo-saxons).

Il est répertorié aux Tables de Schultz sous le nº 210 au Colour Index 1º Edition 1924 sous le nº 182
2º Edition 1956 sous le nº 16045 : Food Red 4

Mais il est aussi utilisé comme colorant textile (Acid red 13 du Colour Index).

Il se caractérise par un groupement sulfonique de moins, en 3 sur la partie naphtolique de l'amaranthe (ce n'est donc qu'un dérivé disulfonique) d'où l'indexation ≠ 4 que nous lui donnons ici :



Donc les deux dérivés précédents (Ponceau 6R et Rouge cerise) sont très intéressants à comparer à l'Amaranthe, puisqu'ils n'en diffèrent que par un groupement sulfonique en plus ou en moins : on pourra ainsi juger des différences que ceci entraînera dans certains des caractères d'identification. On peut d'ailleurs au même titre les comparer à la Coccine.

F - IODEOSINE

Nous avons utilisé une iodéosine courante, employée comme indicateur en Laboratoire, et qui est, rappelons le, le même composé que l'érythrosine, du moins théoriquement, mais non salifié et non spécialement purifié, donc renfermant des dérivés di et triiodés.

Pour en faire une solution à 1 p.1000, nous avons dû

utiliser une quantité suffisante de soude normale pour dissoudre le composé dans l'eau.

Ce composé est donc indéxé dans la présente étude : ≠ 5.

G - EOSINE

Nous rappellerons que c'est le dérivé tétrabromé de la fluorescéine, donc similaire à l'iodéosine, mais avec 4 atomes de brome au lieu d'iode.

Elle est surtout employée comme réactif ou comme médicament pour l'usage externe, mais peu comme colorant textile ou pour les papiers. Elle porte généralement la dénomination "éosine" suivie des lettres les plus diverses : A, B, ... Elle est répertoriée au Colour Index 2º Edition sous la rubrique Acid red 87, avec le nº 45380. Elle est indexée dans la présente étude : ≠ 5.

Ce produit est peuutilisé comme colorant, étant donné sa mauvaise solidité à la lumière.

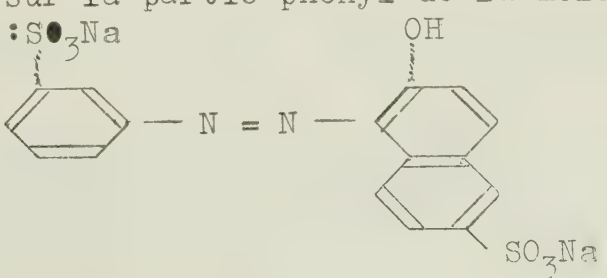
H - ORANGE GGL

Ce composé est peu différent du Jaune orange S officiel en France (nº 7 de notre énumération) : nous l'indexerons donc comme ≠ 7.

Il est uniquement à usages alimentaires et pharmaceutiques : c'est le Food Orange 2 du Colour Index 2º Edition (nº 15980).

Il est commercialisé sous les noms suivants :

Orange GGL konz besondersrein (Cassella) (Lebensmittel Orange nº 1 (Allemagne)
Orange GGN konz besondersrein (Bayer)
Corticol Orange GGN extra, Orange GGP (Pays anglo-saxons)

Il ne diffère de l'orangé S que par la position du groupement sulfoné sur la partie phényl de la molécule, qui est en 3 au lieu de 4 : 

I - ACRIFLAVINE

Parmi les colorants jaunes, l'acriflavine (ou gonacrine) est un médicament, mais a pu être utilisée pour colorer certains produits, notamment des pastilles, où elle associait son rôle thérapeutique à celui de colorant. Il était intéressant de connaître ses réactions. Rappelons qu'elle est inscrite au Codex de 1949 comme médicament et non comme colorant.

C'est le chlorhydrate de diaminoacridine, composé d'ailleurs de deux constituants voisins, fait que démontre bien la chromatographie.

J - FLUORESCEINE

Ce colorant, phtaléine de la résorcine (dont le sel sodique, soluble dans l'eau, est inscrit à l'U.S.P. XVI) a également retenu notre attention. Il est peu employé en textiles, bien que répertorié en tant que base acide par le Colour Index 2º Edition sous la dénomination Acid Yellow 13, avec le nº 45350. On l'emploie souvent sous forme de sel sodique ou potassique sous le nom d'Uranine.

K - JAUNE DE NAPHTOL

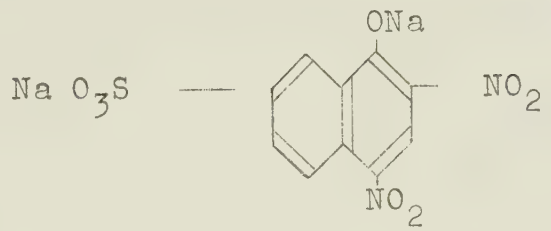
Ce colorant, longtemps utilisé en France pour colorer les matières alimentaires et plus particulièrement les pâtes alimentaires, a été interdit par les derniers arrêtés en raison de la présence dans sa molécule de fonctions nitrées dangereuses. Il était cependant intéressant de connaître ses caractéristiques au cas où il en serait encore utilisé accidentellement.

Il est répertorié par le Colour Index 2º Edition sous les rubriques Food Yellow I et Acid Yellow I, avec le nº 10316, c'est-à-dire qu'il est classé à usages aussi bien alimentaires et pharmaceutiques (à l'exclusion de l'Europe Occidentale) que textiles.

Ses dénominations pour usages alimentaires sont les suivantes :

Jaune naphtol S extra concentré A
Naphtolgelb SSX besonders rein (Allemagne)
FD & C Yellow I (sel de sodium) ou 2 (sel de potassium (Pays anglo-saxons).

Rappelons que c'est l'acide dinitro-2,4 naphtolsufonique-7 (sel disodique)



L - ACIDE PICRIQUE

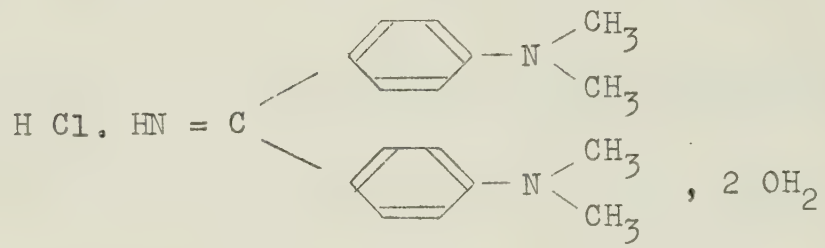
Etant donné son pouvoir colorant considérable et qu'il s'agit en outre d'un produit toxique (dérivé trinitré), nous avons jugé utile de l'examiner à titre documentaire dans la présente étude.

M - AURAMINE

Ce composé, anciennement autorisé dans les matières alimentaires, est actuellement uniquement réservé à des usages textiles, papetiers ou d'imprimerie. Il porte différentes appellations : Auramine 0,00,000, N.

C'est le Basic Yellow 2 du Colour Index 2º Edition (nº 41000).

Ce dérivé jaune, à fonction cétone-imine, répond à la formule :

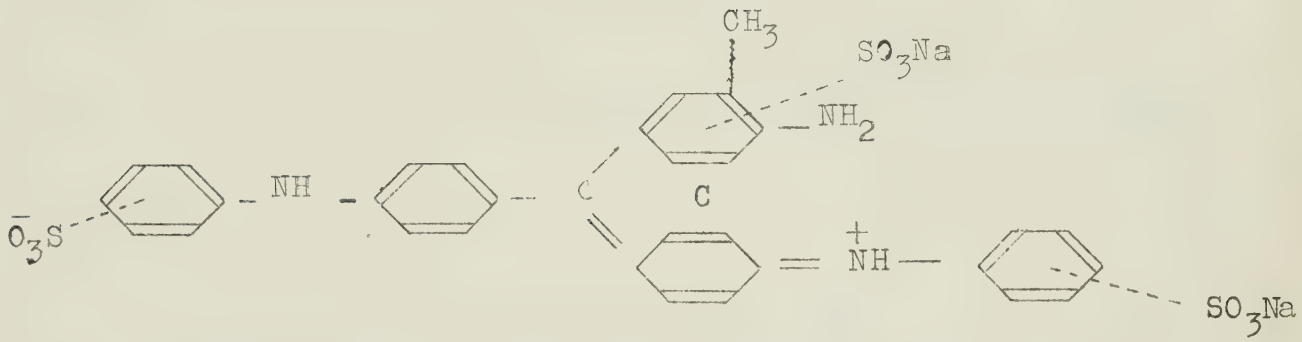


N - BLEU A L'EAU

Il s'agit d'un colorant anciennement autorisé et assez utilisé, mais actuellement interdit en France et en Europe.

C'est l'acid blue 22 du Colour Index 2º Edition, sous le nº 42755, mais où il n'est pas répertorié comme alimentaire.

C'est le dérivé suivant du triphénylméthane :



Connu sous les marques commerciales suivantes : Bleu acide papier BC (Ciba), Bleu acide B, 3B, R, 2R, .. Bleu soluble 3M, RS, .. Bleu à l'eau WGS...

Il est surtout employé pour les encres d'imprimerie et en papeterie.

O - BLEU DE METHYLENE

Il s'agit ici d'un colorant basique, contrairement à presque tous les autres colorants précédents, qui étaient acides.

C'est le Basic blue 9 du Colour Index 2º Edition sous le nº 52015.

Il est bien connu en tant que médicament, puisqu'il est inscrit au Codex.

Il a la particularité de très bien "monter" sur les fibres cellulosiques, contrairement à la plupart des autres colorants de la présente étude.

Il est également utilisé en textiles et en papeterie.

P - VERT ACIDE BRILLANT BS - VERT LISSAMINE

Ce colorant, déjà autorisé dans d'autres pays le sera probablement prochainement en France dans le cadre du Marché Commun, du moins lorsque les études en cours à son sujet seront terminées.

Tables de Schultz 7e Edition : nº 836
Colour Index 1º Edition 1924 : Nº 737
2º Edition 1956 : nº 42095 : Food Green 2

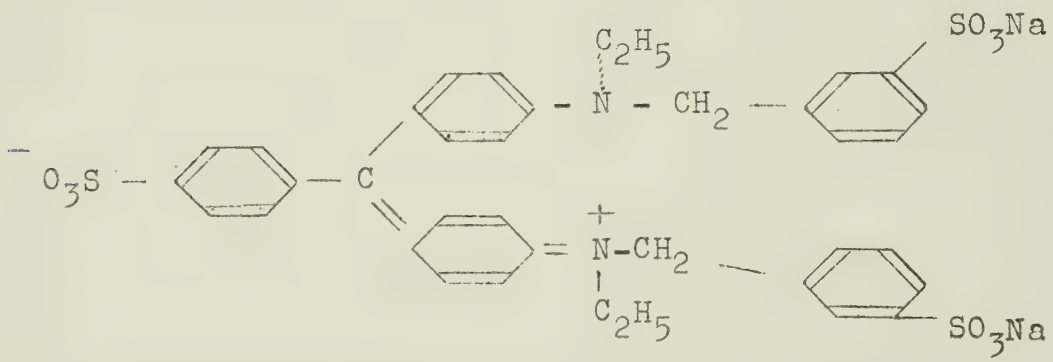
Il n'a pas que des usages alimentaires et pharmaceutiques, mais aussi textiles (Acid Green 5 du Colour Index)

Ses dénominations commerciales au point de vue alimentaire sont les suivantes :

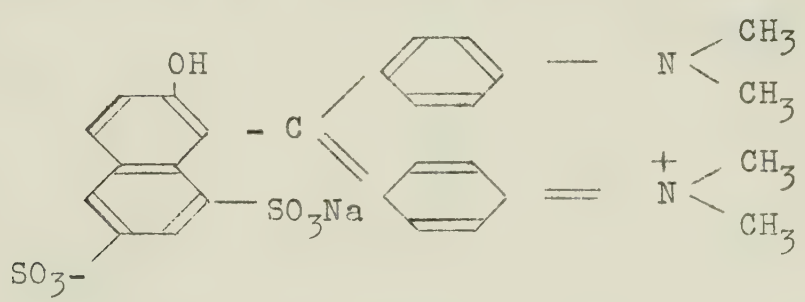
Vert acide brillant ASF
Vert acide J extra concentré A (CFMC)
FD & C green 2 (pays anglo-saxons).

Le terme "vert lissamine SF" est plus particulièrement réservé aux productions à usage textile ou de papeterie et surtout dans les pays anglo-saxons, bien qu'il ait tendance actuellement à être étendu aux produits alimentaires.

C'est le dérivé suivant du triphénylméthane :



qu'il convient de ne pas confondre avec un autre vert alimentaire surtout connu dans les pays anglo-saxons, le Vert acide S, qui est le 44090 du Colour Index 2º Edition, ou Food Green 4, ou Edicol supra Green B ou Hexacol Green S ou Wool Green ABS :

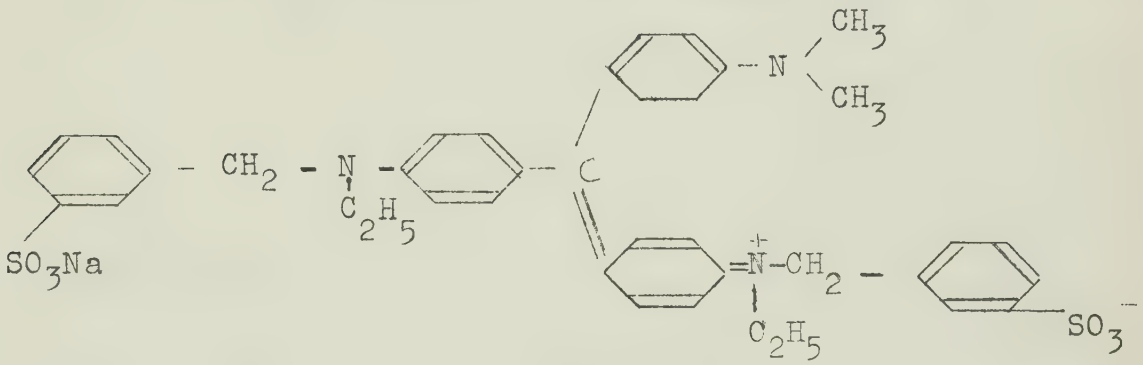


Q - VIOLET ACIDE 6B

C'est le Food Violet 2 du Colour Index 2º Edition, nº 42640, également utilisé en textiles sous la dénomination Acid Violet 49 du Colour Index.

Il était antérieurement autorisé en France, mais ne l'est plus depuis 1958 dans les matières alimentaires et par voie de répercussion en pharmacie.

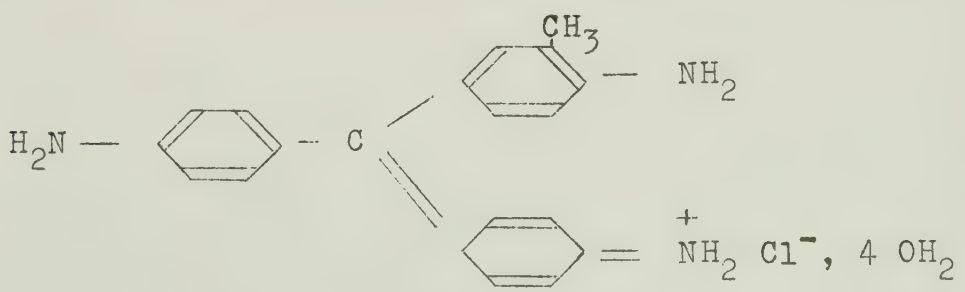
C'est un dérivé du triphénylméthane, également dénommé dans les pays anglo-saxons FD & C Violet I



R - FUCHSINE

Il est inutile de préciser que ce dérivé du triphénylméthane est utilisé pour les textiles, papiers, encres, ainsi que comme réactif de laboratoire. Il n'est jamais utilisé dans les aliments.

Dénommé Fuchsine ou Magenta, suivis des lettres les plus diverses (A, G, N, S...), Fuschine acide ou chlorhydrate de rosaniline, c'est le Basic Violet 14 du Colour Index 2º Edition, sous le nº 42510 :



D E U X I È M E P A R T I E

E T U D E S P E R S O N N E L L E S

ETUDE EXPERIMENTALE DES PRINCIPAUX CARACTERES D'IDENTIFICATION DES DIVERS COLORANTS ETUDIES

Généralités

Origines des colorants faisant l'objet de la présente étude.

Chapitre 2 - Colorations présentées en fonction du milieu

Chapitre 3 - Essais chromatographiques

Chapitre 4 - Essais d'affinités tinctoriales

Chapitre 5 - Etude spectrophotométrique

G E N E R A L I T E S

L'identification d'un colorant peut être effectuée de diverses manières et doit d'ailleurs marcher de pair avec la vérification de sa pureté. Or, étant donnée la multiplicité de corps voisins possibles, la sureté des conclusions résultant d'une identification ne peut être que très rarement justifiée par l'emploi d'une seule méthode de recherche. En effet, il s'agit, dans le cas des colorants, de substances possèdant très souvent des analogies très importantes avec d'autres ; aussi convient-il d'être très prudent dans les déductions à tirer d'un seul essai d'identification, celles-ci pouvant conduire à des conclusions erronées et fâcheuses. Nous pouvons dire, dès l'abord, que l'identité d'un colorant de synthèse ne peut être assurée que par des résultats concordants de plusieurs séries d'essais variés, appartenant à plusieurs disciplines d'investigations : un seul Rf est insuffisant pour conclure ; il en est de même pour les réactions colorées (même de types variés) ainsi que pour les essais d'affinités tinctoriales.

C'est pourquoi nous avons jugé utile de diviser notre étude des caractères d'identité des colorants de synthèse autorisés en alimentation et en pharmacie en quatre chapitres, en procédant à un examen parallèle de colorants voisins cités à la fin de la Première Partie de ce travail, ce qui nous permettra de juger de l'analogie ou de la diversité des réactions observées.

Nous avons donc procédé aux quatre grandes séries de recherches suivantes, en négligeant volontairement la polarographie et l'électrophorèse, qui ont d'ailleurs fait l'objet d'études fractionnaires (18)(42)(43)(59)(76).

- Chapitre 2 - Etude des colorations observées en divers milieux :

  outre le fait que cette appréciation est très utile pour les identifications proprement dites, elle permet de juger de certaines "réactions à l'usage" que le produit peut donner selon les conditions de son emploi (milieu acide, neutre ou alcalin, réducteur ou oxydant...).

- Chapitre 3 - Essais chromatographiques :

  Ces essais ont pour but :

  - identifier un colorant par comparaison avec un échantillon témoin, grâce à la nature, la co-

loration et le Rf des taches qu'il donne.

- vérifier sa "pureté tinctoriale" par la constatation d'absence de taches étrangères révélant des colorants secondaires ou parasites éventuels.

- Chapitre 4 - Essais d'affinités tinctoriales : ceux-ci permettront d'une part l'appréciation de l'affinité propre du colorant étudié pour telle ou telle fibre textile (donc une comparaison possible avec un témoin et une identification comparative), mais surtout une séparation sélective du colorant de son milieu ambiant, parfois complexe comme c'est le cas des préparations galéniques, ce qui constituera un moyen pratique d'extraction avant caractérisations ultérieures plus poussées.

- Chapitre 5 - Etudes spectrophotométriques : En opérant dans l'ultraviolet et dans le visible, elles donneront en quelque sorte une "photographie d'identité" du corps étudié, du moins sous certaines réserves que nous verrons au chapitre 5. Mais surtout ces recherches permettront d'apprécier la "capacité colorante" des produits commerciaux reçus par l'utilisateur, comme nous l'établirons par nos recherches exposées dans la Troisième Partie de cette étude.

Enfin, une discussion des résultats sera émise à la fin de cette Partie pour comparer les mérites et inconvénients respectifs des quatre séries d'essais d'identification qui auront été étudiées et pour envisager les possibilités de déduction de conclusions valables à partir de cet ensemble de déterminations.

ORIGINES DES DIVERS COLORANTS FAISANT L'OBJET DE LA PRESENTE ETUDE

La présente étude porte sur les colorants de synthèse indiqués aux monographies de la Première Partie. Elle a été plus approfondie pour les quinze premiers, actuellement seuls autorisés officiellement en France, mais a également porté sur ceux qui en sont voisins ou peuvent être éventuellement confondus avec ceux-ci.

Pour les 15 colorants officiels, nous avons pu nous procurer auprès des grands producteurs européens continentaux (fabriquant des colorants purifiés pour ces usages spéciaux) des échantillons commerciaux de leur fabrication, qu'ils nous ont annoncés comme conformes aux conditions légales en France. Les différentes origines sont les suivantes :

- Compagnie Française des Matières Colorantes (CFMC) France,
- Ciba, France,
- Geigy, Suisse,
- Bayer, Allemagne,
- Cassella, Allemagne,
- Siegle, Allemagne.

Mais nous n'avons pas pu obtenir tous les types de colorants chez chacun d'eux, de sorte que pour certains nous n'avons eu pour notre étude que 2, 3 ou 4 échantillons au lieu de 6.

Pour l'étude qui suit, les origines ont été dotées d'un numéro arbitraire de 1 à 6, afin de respecter l'anonymat de nos échantillons.

Certains colorants étant fabriqués sous deux types, ordinaires pour l'alimentation conformes à la législation française (théoriquement à 60% de pureté) (2) ou sous forme plus concentrée (qualité FD & C - c'est-à-dire Food Drug and

Cosmetics, USA, à 80-85%) (55), nous avons étudié ces deux qualités, lorsque nous avons pu nous procurer des échantillons des deux types.

Nous pouvons préciser, dès maintenant, que les réactions et caractères observés sur les échantillons de diverses origines d'un même colorant ont toujours été identiques, aux rares différences près qui seront signalées plus loin, de sorte, que dans les tableaux de réactions colorées que nous donnons, il n'est pas fait de distinction sur les origines.

Pour les colorants voisins de ceux officiellement admis en France, nous nous en sommes procuré un ou deux échantillons d'origine diverse chez les fabricants cités ci-dessus ou en laboratoire et nous avons établi leurs caractéristiques dans les mêmes conditions que pour les colorants officiels, de façon à pouvoir les comparer à celles de ces derniers.

CHAPITRE 2

COLORATIONS PRESENTEES EN FONCTION DU MILIEU

Etant donné que le but final d'usage des colorants est précisément cette couleur qu'ils présentent ou qu'ils communiquent aux milieux où on les introduit, il convient d'examiner les teintes et nuances qu'ils présentent dans diverses conditions, dont certaines peuvent correspondre à des "conditions d'usage".

Pour chacun d'eux nous avons donc examiné :

- le colorant en nature (-à la lumière naturelle
  (-à la lumière de Wood,
- le colorant en solution aqueuse à trois pH correspondant à des milieux neutre, acide ou alcalin,
- la variation de couleur des solutions aqueuses en présence d'acides ou d'alcalis concentrés, immédiatement, après un certain temps d'action, puis après dilution aqueuse.
- l'action de diverses solutions oxydantes et réductrices sur la coloration des solutions aqueuses.
- l'aspect des colorations obtenues "à la touche" sur papier.

En dépit de nombreuses références bibliographiques sur ce sujet (10)(11)(14)(15)(33)(59)(62), les résultats sont très fragmentaires et correspondent à des modes opératoires souvent fort variés, ne conduisant pas toujours à des conclusions concordantes. C'est pourquoi nous avons établi un mode opératoire rationnel et systématique; nous l'avons ensuite appliqué à tous nos essais, afin d'obtenir des résultats comparables et nous avons résumé ces derniers sous forme de tableaux, en vue de l'identification systématique des colorants autorisés.

I - COLORATION DES COLORANTS EN NATURE

Les colorants commerciaux se présentent le plus souvent sous forme de poudre assez fine, très rarement granuleuse. Ils sont parfois commercialisés sous forme de solutions concentrées, souvent formées du mélange de plusieurs d'entre eux, livrées sous un nom de marque : ils ne seront pas envisagés ici, bien que certaines des méthodes d'isolement ou de caractérisation que nous envisagerons plus loin leur soient applicables.

Il est à noter que la coloration de ces produits en nature est souvent différente de celle qu'ils communiquent aux solutions et aux préparations dans lesquelles ils sont introduits, par exemple :

- la tartrazine est une poudre de teinte orangé très nette, alors qu'elle donne des solutions d'un jaune vif.

- l'écarlate acide est une poudre grenat foncé, alors que ses solutions sont de teinte orangé vif.

On peut aussi remarquer que les solutions de noir brillant sont de teinte violet bleu, alors qu'elles communiquent une teinte noire aux produits qui en renferment ainsi qu'aux fibres textiles sur lesquelles on les fait "monter".

Nos observations ont été faites selon deux modalités :

1º - En lumière naturelle du jour : dans une pièce normalement éclairée, mais sans action directe des rayons solaires, qui fausseraient les appréciations : les teintes sont variées selon les colorants et les nuances peuvent être plus ou moins foncées, pour certains d'entre eux, selon le degré d'ajustement au point de vue de la pureté (85 ou 60%).

2º - En lumière ultra-violette filtrée, dite "Lumière de Wood" C'est à dire à une longueur d'onde voisine de 365 millimicrons : dans ce cas, on observe avec certains colorants des fluorescences très nettes et caractéristiques, qui les différencient facilement des autres, qui ne présentent, dans ces conditions, qu'une teinte rouge brunâtre foncé, sans fluorescence. Entrent dans ce cas :

Colorant	Fluorescence
Coccine	écarlate vif
Alizarine	vermillon fonçé
Jaune soleil	brique vermillon
Tartrazine	orangé foncé
Chrysoïne	orangé foncé
Jaune de quinoléine	jaune orangé vif
Orange xylidine	vermillon
Ponceau 2R et 6R	écarlate fonçé
Orange GGL	brique vermillon
Acriflavine	orangé
Auramine	jaune vif

Les résultats de nos observations sont consignés dans les tableaux 1, 2, et 3 (colonnes 2 et 3).

2 - LES COLORANTS EN SOLUTIONS AQUEUSES A DIVERS pH

Nous avons choisi de pratiquer les diverses réactions colorées sur des solutions aqueuses de colorants et non sur ceux-ci en nature, comme certains le pratiquent; l'intensité des réactions observées dans ce dernier cas est souvent trop forte et par là même gênante, car difficile à apprécier. Etant donné que la plupart des autres essais (chromatographiques, tinctoriaux) nécessitent des solutions à un titre défini en colorant, nous avons décidé d'effectuer tous nos essais à partir d'une même solution aqueuse à 1 p.1000. Les manipulations sont ainsi simplifiées dans le cas d'un travail de série ou de routine et ceci normalise les résultats. A cette concentration, on observe de magnifiques colorations et des variations de nuances et de tons très nettes et facilement appréciables.

Solution étalon à 1 p. 1000 : dissoudre une prise d'essai de colorant commercial de 100 mg., exactement pesée au mg près, dans une quantité d'eau distillée suffisante pour avoir exactement 100 ml de solution.

Procéder immédiatement aux diverses déterminations, la solution devant être utilisée dans les 24 heures et conservée à l'obscurité pendant cette période dans l'intervalle des manipulations. Certains colorants sont stables beaucoup plus longtemps en solution aqueuse, mais nous avons adopté la règle ci-dessus dans un but d'uniformité et de sécurité.

Seul le bleu solanthrène n'a pas été mis en solution en raison de son insolubilité et nous avons opéré, dans ce cas, sur une suspension à 1 p.1000, qui permet de juger, pour certaines réactions, comme s'il s'agissait d'une solution.

Pour l'iodéosine, insoluble dans l'eau, nous avons également opéré sur une solution à 1 p. 1000, mais en procédant à sa dissolution grâce à une quantité juste suffisante de solution normale d'hydroxyde de sodium.

Détermination de la coloration à divers pH : Nous avons donc ainsi procédé à une appréciation de la coloration de cette solution étalon diluée avec un égal volume de solutions-tampon à pH :

2,5 et 7 : phosphate disodique-acide citrique (Mc Ivlaine)
10 : acide borique-soude (Clark et Lubs)

Ceci permet de noter, pour certains colorants, des variations importantes à connaître, tant pour l'identification que pour l'utilisation pratique : par exemple, l'indigotine et le bleu patenté présentent tous deux une solution de teinte bleue, de nuances certes un peu différentes, mais cependant difficilement distinguables à pH 7; or à pH 2,5, le premier donne une coloration bleu roi tandis que le second prend une teinte vert pré.

Les résultats de nos observations sont consignés dans les tableaux 1, 2, et 3 (colonnes 4, 5 et 6).

TABLEAU 1

COLORATIONS DES DIVERS COLORANTS EN NATURE ET EN SOLUTIONS AQUEUSES

° - Colorants autorisés	Teintes du colorant en nature		Teintes du colorant en solutions aqueuses à 1p.1000 à pH :		
	En lumière naturelle	En lumière de Wood	2,5	7	10
- Ecarlate	grenat foncé		orange vif ± rouge	orange vif ± rouge	orangé vif
- Azorubine	grenat marron parfois ± violacé		rouge vif ± bleûté	rouge écarlate vif	rouge vif ± jaune
- Coccine	rouge écarlate vif	écarlate vif	rouge orangé vif	rouge orangé vif	rouge orangé vif
- Amaranthe	grenat foncé ± violacé ou rougeâtre		rouge vif ± bleûté	rouge écarlate vif	rouge vif ± bleûté
- Erythrosine ...	rouge sang soutenu		précipitation totale	orangé rouge tachant parois en violacé.	orangé rouge tachant parois en violacé.
- Alizarine	orangé ± verdâtre	vermillon foncé	jaune verdâtre	orangé ± rougeâtre	violet rouge vineux
- Jaune orangé ..	orange rougeâtre ± soutenu	brique vermillon	orangé vif	orangé vif	orangé vif
- Jaune solide...	orangé clair		jaune ambré	jaune ambré	jaune vif
- Tartrazine	orangé soutenu	orangé foncé	jaune citron	jaune citron	jaune citron
- Chrysoïne	vermillon ± rougeâtre parfois orangé	orangé foncé	jaune d'or ± rouge	jaune d'or	jaune d'or ± vert
- Jaune quinoléine	jaune verdâtre mat	jaune orangé vif	jaune citron ± vert	jaune citron	jaune citron ± rouge

TABLEAU 2

	Teintes du colorant en nature:		Teintes du colorant en solutions aqueuses à 1p.1000 à pH:		
	En lumière naturelle	En lumière de Wood	2,5	7	10
12 - Indigotine ...	bleu marine foncé		bleu roi	bleu roi	bleu ± vert
13 - Bleu patenté .	bleu violacé sombre		vert pré	bleu vif ± verdâtre	bleu vif virant au violet à l'ébullition
14 - Bleu solanthrène	bleu marine foncé		-	-	-
15 - Noir brillant.	noire, parfois ± jaunâtre ou bleûté.		violet	violet bleu ± rouge	violet bleuâtre
2º - Colorants non officiels					
≠ 1-Orange xylidine	brique vermillon	vermillon	orangé rouge	orangé rouge	orangé rouge
≠ 1-Ponceau 2R	écarlate	écarlate foncé	orangé ± rouge	rouge orangé	rouge orangé
≠ 2-Chromotrope F4B	id 2		rouge ± violacé	rouge ± violacé	rouge écarlate
≠ 4-Ponceau 6R	id 4	rouge écarlate foncé	id 4	id 4	id 4
≠ 4- Rouge cerise .	id 4		id 4	id 4	id 4
≠ 5-Eosine	rouge brique ± rouge		précipitation importante	orangé tachant parois en mauve	orangé tachant parois en mauve
≠ 5-Iodéosine	rouge brique foncé		précipitation partielle	id 5	id 5
≠ 7-Orange GGL	un peu moins soutenu que 7	brique vermillon	jaune orangé clair	jaune orangé clair	orangé rougeâtre foncé

TABLEAU 3

	Teintes du colorant en nature :		Teintes des solutions aqueuses à 1 p. 1000 à pH :		
	lumière naturelle	lumière de Wood	2,5	7	10
Acriflavine	brique	orangé	jaune vif ± rouge	jaune vif ± rouge	jaune vif ± rouge
Fluorescéine	brique vermillon		jaune	jaune vert fluorescent	jaune vert très fluorescent.
Jaune naphtol S ...	orangé		jaune vif	jaune vif	jaune vif
Acide picrique	jaune pâle, cristalline		jaune citron	jaune citron	jaune citron
Auramine	jaune ± taché de gris vert	jaune vif	jaune ± vert	jaune vif	précipitation et jaune pâle
Bleu à l'eau	Bleu foncé ± violet		bleu vif	bleu vif	violacé
Bleu méthylène	bleu mordoré foncé		bleu vif très foncé	bleu vif très foncé	bleu vif très foncé
Vert lissamine.....	vert foncé		Vert ± bleûté	vert bleûté vif	vert vif
Violet acide 6B ...	violet ± bleu		violet	violet	violet
Fuschsine	marron noirâtre		rouge ± violacé	rouge ± violacé	rouge ± violacé

3 - ACTION DES ACIDES ET DES ALCALIS CONCENTRES

Mode opératoire : A partir de la solution étalon à 1 p.1000 de colorant, nous avons procédé aux déterminations suivantes :

Introduire dans un tube à essais 0,5 ml de solution aqueuse à 1 p.1000 et ajouter avec précautions 5 ml d'acide concentré, puis mélanger. Observer la coloration (ou le précipité) développée dans l'immédiat, puis après 2 minutes. Cette dernière est souvent différente de celle immédiatement observée. Ajouter un égal volume d'eau distillée (soit environ 5ml); ceci entraîne généralement une variation de la coloration ou de la turbidité et parfois le retour à la teinte initiale de la solution de colorant.

Nos essais ont été systématiquement pratiqués avec les réactifs suivants :

- acide sulfurique pur pour analyses d 1,83
- acide nitrique pur pour analyses d 1,38
- acide chlorhydrique pur pour analyses d 1,19
- acide acétique pur cristallisable
- lessive de soude à 40 p.100 (p/v).

Les résultats de nos observations sont consignés dans les tableaux 4 à 7 pour l'action des acides et dans le tableau 8 pour l'action de la solution de soude caustique.

Il est à noter que, dans le cas de l'acide sulfurique et de la lessive de soude, les colorations immédiatement obtenues ne varient jamais dans le temps, mais seulement éventuellement après dilution : c'est pourquoi la colonne "observation après 2 minutes" prévue pour les essais avec les autres acides est supprimée dans ce cas.

Observation : Dans un souci de clarté des tableaux, nous employons l'abréviation "inch" (inchangée) pour signifier que la teinte observée et indiquée dans la colonne immédiatement précédente pour le colorant en question ne s'est pas modifiée.

L'abréviation "--" signifie que la teinte indiquée dans la colonne immédiatement précédente pour le colorant en cause est nettement affaiblie, sans aller cependant jusqu'à la décoloration complète.

L'abréviation "-" signifie qu'on observe un affaiblissement de coloration, mais moins prononcé que dans le cas précédent.

L'abréviation "décol." indique qu'on observe une décoloration complète de la teinte précédemment signalée.

L'abréviation "imm." signifie immédiatement.

4 - ACTION DES SOLUTIONS OXYDANTES ET REDUCTRICES

L'action des oxydants et des réducteurs sur les solutions de colorants est intéressante à un double point de vue :

- elle permet de distinguer rapidement certains colorants par des réactions simples et rapides,
- elle permet de prévoir ce que donneront à l'usage certains colorants selon le milieu dans lequel ils seront introduits. Or, ceci a une grande importance dans le cas des compositions pharmaceutiques, dans lesquelles certains composants peuvent précisément être appelés à réagir sur eux.

Parmi les composés réducteurs et oxydants proposés par divers auteurs (14)(15)(59) pour les essais de ce type, nous en avons retenu quatre, qui donnent les réactions les plus nettes pour les identifications :

- le chlorure stanneux, à l'action réductrice importante, classiquement employé en chimie analytique,
- le bisulfite de sodium, agent de réduction active, correspondant à l'introduction fréquente d'anhydride sulfureux dans les produits alimentaires,
- l'acide ascorbique, aux propriétés oxydo-réductrices si particulières et qui se rencontre abondamment aussi bien dans de nombreuses préparations alimentaires que pharmaceutiques,
- le perborate de sodium, oxydant classique et commode.

Mode opératoire :

A 0,5 ml de solution aqueuse de colorant à 1p.1000 ajouter 5 ml de solution des réactifs suivants :

- chlorure stanneux à 5% dans l'acide chlorhydrique à 10%.
- bisulfite de sodium à 100 g. au litre (soit environ 62 g d'anhydride sulfureux au litre).
- acide ascorbique en solution aqueuse à 1 g au litre
- perborate de sodium en solution aqueuse à 20 g au litre

Les résultats de nos essais sont consignés dans les Tableaux 9 et 10. Ils correspondent à l'appréciation après 2 minutes de la coloration observée, la décoloration ou le changement de teinte étant rarement immédiats.

On remarquera notamment que le chlorure stanneux permet de distinguer facilement certains colorants dans diverses séries par leur décoloration immédiate ou plus ou moins rapide. Il est à noter que tous les azoïques sont décolorés, soit immédiatement, soit après deux minutes au maximum.

Nous avons employé le chlorure stanneux pur RP cristallisé en solution extemporanée dans l'acide chlorhydrique à 10 p.100 et non une formule de préparation à partir de l'étain comme le fait le Codex.

TABLEAU 4

REACTIONS COLORÉES OBSERVEES PAR ACTION DES ACIDES CONCENTRES

	SO_4H_2 conc.		NO_3H conc.		
	immédiatement	après dilution	immédiatement	après 2 mn	après dilution
1-Ecarlate	rouge violacé	orangé rouge	jaune	-- mais net	presque incolore
2-Azorubine.....	violet bleu intense	rouge groseille	rouge écarlate inchangée	inch.	inch.
3-Coccine	violet rouge	orangé rougeâtre	orangé	jaune	jaune affaibli
4-Amaranthe	violet bleu	rose violacé	rouge écarlate + éclatant	inch.	inch. mais -
5-Erythrosine...	jaune d'or	orangé	jaune	inch.	jaune orangé ± clair
6-Alizarine.....	orangé vif	jaune pâle	jaune citron	--	jaune pâle
7-Jaune orangé..	orangé rougeâtre	orangé jannâtre	orangé vif inch.	-	jaune orangé
8-Jaune solide..	jaune d'or ± orangé	orangé rougeâtre	orangé rougeâtre	inch.	inch.
9-Tartrazine ...	jaune citron inch.	inch.	jaune citron inch.	inch.	inch.
10-Chrysoïne	jaune d'or rougeâtre	inch.	jaune d'or rougeâtre	inch.	inch.
11-J.quinoléine..	jaune d'or	jaune citron vif	jaune citron inch.	inch.	inch.
12-Indigotine ...	bleu violacé foncé	bleu roi	jaune pâle	inch.	inch.
13-Bleu patenté .	jaune	jaune vif	jaune vif	inch.	jaune verdâtre
14-Bleu solanth..	sol.brun vert foncé	suspension avec précipitation	solution jaune brun	inch.	+ claire
15-Noir brillant	bleu turquoise	violet bleuâtre	bleu vert très fugace, puis rouge groseille ± violacé	inch.	inch.

TABLEAU 5

ACTION DES ACIDES CONCENTRES

	H Cl concentré			Acide acétique concentré		
	immédiatement	après 2 mn	après dilution	immédiatement	après 2 mn	après dilution
1 -	rouge écarlate	inch.	orangé initial	orangé + jaune	inch.	inch.
2 -	rouge écarlate + violacé et précipité filamenteux	inch.	inch.	rouge écarlate + orangé	inch.	inch.
3 -	rouge vif	inch.	inch.	orangé	inch.	inch.
4 -	rouge + violacé	inch.	rouge groseille	rouge faiblement violacé	inch.	rouge groseille
5 -	jaune	inch.	jaune + orangé clair	+ clair et sans reflets violacés	inch.	inch.
6 -	Jaune citron	inch.	inch.	jaune citron	inch.	inch.
7 -	+ intense et lég.+ rouge	inch.	inch.	orangé + jaune	inch.	inch.
8 -	orangé rougeâtre.	inch.	inch.	orangé rougeâtre	inch.	inch. mais + clair
9 -	jaune citron inch.	inch.	inch.	jaune citron inch.	inch.	inch.
10 -	jaune d'or rougeâtre	inch.	inch.	jaune d'or rougeâtre + clair	inch.	inch.
11 -	jaune citron	inch.	inch.	jaune pâle + vert	inch.	inch.
12 -	bleu roi lég. + violet	inch.	bleu initial.	bleu roi inch.	inch.	inch.
13 -	jaune vif	inch.	inch.	vert émeraude	inch.	inch.
14 -	solution bleu pâle	inch.	inch.	suspension foncée	bleu inch.	inch.
15 -	bleu vert vif	inch.	violet	violet vif	inch.	inch.

TABLEAU 6

ACTION DES ACIDES CONCENTRES

	SO_4H_2 conc.		NO_3H conc.		
	immédiatement	après dilution	immédiatement	après 2 mn	après dilution
1 Orange xylidine	rouge écarlate	rouge orangé	orangé	inch.	inch.
1 Ponceau 2R	rouge violacé net	rouge violacé clair	orangé	inch.	inch.
2 Chromotrope F4B	violet	rose violacé	rouge écarlate inch.	orangé	orangé clair
4 Ponceau 6R	id 4	id 4	id 4	id 4	id 4
4 Rouge cerise	id 4	id 4	violet rouge	rose et affaibli	rose faible
5 Eosine	jaune	jaune ± orange	jaune d'or	inch.	inch.
5 Iodéosine	id 5	id 5	id 5	id 5	id 5
7 Orange GGL	id 7	id 7	id 7	id 7	id 7
Acriflavine	jaune très pâle	jaune plus soutenu	inch.	foncé	inch.
Fluoresceine	jaune	inch.	jaune	inch.	inch.
Jaune naphtol	décoloré en jaune très pâle	inch.	imméd.décoloré en jaune très pâle	inch.	inch.
Acide picrique	imméd.et complètement décoloré	inch.	imméd.et complètement décoloré	inch.	revient à jaune pâle
Auramine	imméd.décoloré en orangé très pâle	inch.	imméd.décoloré en jaune très pâle	inch.	jaune renforcé
Bleu à l'eau	rouge ambré	bleu initial	bleu sale très foncé	inch.	bleu sâle clair.
Bleu méthylène	vert pré	bleu roi	vert bleuté	bleu vert	vert bleuté
Vert lissamine	jaune d'or	inch.	jaune d'or	inch.	inch.
Violet 6B	rouge ambré clair	violet pâle	rapidement gris vert sâle	inch.	inch.
Fuchsine	jaune d'or	violet pâle	inch.	inch.	violet pâle

TABLEAU 7

ACTION DES ACIDES CONCENTRES

	H Cl conc.			Acide acétique conc.		
	immédiatement	après 2 mn	après dilution	immédiatement	après 2 mn	après dilution
1-Or.xylid.	rouge écarlate	inch.	orangé	orangé	inch.	inch.
1-Ponceau 2R	rouge écarlate	inch.	orangé	orangé	inch.	inch.
2-Chromotrope	id.2 mais sans précip.	inch.	inch.	rouge écarlate	inch.	inch.
4-Ponceau 6R	id.4	id.4	id.4	id.4	id.4	id.4
4-Rouge cerise	violet	inch.	rose violacé	rouge ± jaune	inch.	inch.
5-Eosine	id.5	id.5	orangé clair	jaune d'or	inch.	inch.
5-Iodéosine	jaune d'or	id.5	id.5	jaune d'or	inch.	inch.
7-Orange GGL	id.7	id.7	id.7	jaune	inch.	inch.
Acriflavine	+claire	foncé	inch.	jaune vert fluorescent	inch.	inch.
Fluorescéine	jaune	inch.	inch.	jaune vert fluorescent	inch.	inch.
Jaune naphtol	imméd^{t} décoloré en jaune très pâle	inch.	inch.	imméd^{t} décoloré en jaune très pâle	inch.	jaune renforcé
Acide picrique	imméd^{t} et compl^{t} décoloré	inch.	revient à jaune très pâle	reste jaune mais + pâle	inch.	jaune un peu renforcé
Auramine	imméd^{t} décoloré en jaune très pâle	inch.	jaune renforcé	inch.	inch.	inch.
Bleu à l'eau	bleu sâle très foncé	inch.	bleu vif initial	inch.	inch.	inch.
Bleu méthylène	Bleu ± vert	bleu vert	bleu roi	bleu turquoise	inch.	inch.
Vert lissamine	ambré pâle	inch.	inch.	inch.	inch.	inch.
Violet 6B	rouge violacé	inch.	inch.	violet vif	inch.	violet bleu
Fuchsine	fortement affaibli	inch.	violet pâle	+ clair	inch.	violet rouge

TABLEAU 8

ACTION DES BASES CONCENTRÉES : SOUDE CAUSTIQUE

	Immédiatement	après dilution
-Ecarlate	orangé clair	+ clair
-Azorubine	rouge écarlate	inch.
-Coccine	brun sale et trouble	inch.
-Amaranthe	marron et précipité	précipité et très faible teinte rose violacé
-Erythrosine	mauve-violacé et précipité	inch.
-Alizarine	violet vif	inch.
-Jaune orangé	un peu + rouge et nettement + foncé	inch.
-Jaune solide	orangé vif avec précip.	jaune vif avec précipité
-Tartrazine	inch.	inch.
-Chrysoïne	rouge orangé	inch.
-J.Quinoléine	jaune pâle et précip.	dissol.du précipité
-Indigotine	orangé brun	jaune pâle
-Bleu Patenté	bleu franc virant au violet mauve en tiédissant	inch.
-Bleu solanth.	inch.	inch.
-Noir brillant	nettement violet puis bleu pâle après 3mn	bleu franc

	Immédiatement	après dilution
≠I-Or.xylidine	Orangé clair	+ clair
≠I-Ponceau 2R	orangé vif et trouble	orangé et trouble
≠2-Chromotrope	violacé mauve et trouble	inch.mais limpide
≠4-Ponceau 6R	id. 4	précip.et faibl.marron
≠4-Rouge cerise	rougeâtre et léger précipité	redissol. et teinte rose net
≠5-Eosine	mauve violacé et précipité	mauve clair
≠5-Iodéosine	orangé mauve et léger précipité	inch.
≠7-Orangé GGL	id.7	id.7
Acriflavine	orangé	orangé clair et précipité
Fluorescéine	jaune+orangé	inch.
Jaune naphtol	jaune pâle	inch.
Acide picrique	jaune pâle ± trouble	inch.
Auramine	immédiat. décoloré et trouble	inch.
Bleu à l'eau	rouge brunâtre sale	+ clair
Bleu méthylène	violacé noirâtre+précipité	violacé clair et trouble
Vert lissamine	décol.	inch.
Violet 6B	violacé trouble	+ clair
Fuchsine	orangé très pâle puis décol.	incolore

5 - ESSAIS A LA TOUCHE SUR PAPIER

Les essais précédents sur la solution à 1 p.1000 sont intéressants par les variations de colorations qu'ils dénotent; mais les "essais à la touche" permettent souvent de mieux apprécier certaines nuances ou leurs variations sous diverses influences.

Mode opératoire :

Déposer une goutte de solution aqueuse à 1 p.1000 de colorant sur un papier filtre à grain fin pour laboratoire (nous avons constaté que le papier Arches 304 conduit à des résultats particulièrement nets et reproductibles).

Noter la nuance de la tache initiale et les phénomènes qui peuvent se produire à ce moment; examiner également cette tache en lumière de Wood, ce qui permet de noter des fluorescences parfois très nettes; procéder ensuite à quelques réactions à la touche pour juger de la variation de la nuance initiale sous l'influence de certains réactifs; utiliser notamment les solutions suivantes :

- acide sulfurique à 10%
- lessive de soude d 1,33
- carbonate de sodium à 10%

dont on ajoute deux gouttes sur chacune des taches du colorant étudié.

Nos résultats sont consignés dans les tableaux 11 et 12 pour les observations en lumière naturelle.

Au cours de ces essais, nous avons remarqué un phénomène intéressant : lorsqu'on opère soigneusement en déposant 20 microlitres de solution sur le papier de façon à obtenir une tache d'environ 1 cm de diamètre, on constate que certains colorants donnent naissance à une auréole d'imbibition incolore autour de la tache, le colorant restant adsorbé au centre; cette auréole varie de 1 à 2,5 mm de largeur et ne se produit jamais avec les autres colorants. C'est ainsi que nous avons noté que :

- l'érythrosine et l'alizarine donnent ce phénomène de façon extrêmement nette,

- le chrysoïne et le jaune de quinoléine, de façon nette, mais un peu moins intense.

- l'azorubine, un peu moins nettement, mais de façon cependant visible.

+

+ +

TABLEAU 9

REACTIONS COLORÉES AVEC DIVERS REACTIFS OXYDANTS ET REDUCTEURS

	Chlorure stanneux		Bisulfite de Na	Acide Ascorbique	Perborate de Na
	Immédiatement	après 2 mn.			
-Ecarlate	décol.		inch.	légert. jaune et trouble	jaune d'or verdâtre
-Azorubine	décol.		légert.+bleu	+ bleu	+ jaune
-Coccine	inch.	décol.	orangé fugace puis jaune citron	inch.	légert. affaiblie
-Amaranthe	inch.	décol.	jaune d'or parfois lent à obtenir	+ terne et + faible	décoloration lente en 15mn. au jaune rosé
-Erythrosine	+ pâle	stable avec floculat	inch.	+ faible et + jaune	+ faible et + bleu
-Alizarine	jaune	stable	+rouge puis précipité	jaune citron	rouge violacé
-Jaune orangé	inch.	décol.	jaune ± verdâtre	légert. + vert	orangé + foncé
-Jaune solide	orangé rougeâtre	décol.en moins de 1 mn.	inch.	inch.	orangé± vert
-Tartrazine	inch.	décoloré	légert. + vert	inch.	légert. + rouge
-Chrysoïne	décoloré		-	légert. + faible et + vert	-
-J.Quinoléine	inch.mais ± vert	inch.	inch.	inch.	légert. renforcé
-Indigotine	décoloré		noircissement et décolor. rapide ± complète	légert. bleu verdâtre	décoloré complètement en 2 à 3mn.
3-Bleu patenté	jaune	inch.	inch.	vert émeraude très net	inch.
4-Bleu solanth.	inch.	inch.	inch.	inch.	inch.
-Noir brillant	violet fugace puis mauve	décol.	léger affaiblissement avec reflets ± rouges	léger affaiblissement avec reflets ± rouges	léger affaiblissement.

TABLEAU 10

REACTIONS AVEC DIVERS REACTIFS OXYDANTS ET REDUCTEURS

	Chlorure stanneux				
	Immédiatement	après 2 mn	Bisulfite de Na	Acide ascorbique	Perborate de Na
≠I-Or.xylidine	inch.	inch.	inch.	inch.	inch.
≠I-Ponceau 2R	inch.	±décoloré en rose pâle	inch.	inch.	orangé
≠2-Chromotrope	id. 2	id. 2	+ clair	+ violet et + clair	inch.
≠4-Ponceau 6R	id. 4	id.4 mais + long à disparaître (5mn)	id.4 mais rapidt jaune	id. 4	décoloré en jaune d'or en 10 mn.
≠4-Rouge cerise	id. 4	id.4	id.4 mais très rapidt jaune	id.4	inch.
≠5-Eosine	id. 5	id.5	légert trouble	+ faible et + jaune	nettement + faible et + jaune
≠5-Iodéosine	id.5	id.5	orangé clair	id.5	id.5
≠7-Orangé GGL	inch.	décol.	id. 7	id.7	id.7
Acriflavine	décol.en jaune très pâle	jaune très pâle	jaune	inch.	inch.
Fluorescéine	-	inch.	imméd.t décol.en jaune pâle	jaune	jaune vert vivement fluorescent
Jaune naphtol	jaune pâle	jaune pâle	jaune	jaune	jaune
Ac.picrique	--	inch.	jaune d'or	inch.	inch.
Auramine	inch.	inch.	jaune	jaune	trouble
Bleu à l'eau	inch.	inch.	violacé pâle	bleu soutenu	violacé + mauve
Bleu méthylène	décol.	inch.	bleu vert	bleu vert	bleu vert
Vert lissamine	vert pré	décol.en vert très pâle	immédiatt décol.en vert bleu très pâle	vert émeraude	décoloré en vert très pâle
Violet 6B	violet + clair	violet pâle	bleu, puis décol.	inch.mais + clair	bleu, puis --
Fuchsine	inch.	inch.	décol. immédiatt	inch.	décol.immédiatt

Par ailleurs, en examinant les taches initiales obtenues sur papier en lumière de Wood, nous avons constaté:

a) Colorants autorisés

- une intensité de fluorescence extrêmement nette pour les colorants suivants :

  - l'azorubine, qui apparait en vermillon orangé vif,
  - l'étythrosine, en orangé vif,

ces fluorescences persistant même par mélange à une goutte d'un autre colorant sans fluorescence.

- une coloration nettement visible pour :

  - la tartrazine, qui apparait en jaune plus ou moins brun.

- les autres colorants autorisés donnent certes des taches aux couleurs plus ou moins différenciées en lumière de Wood, mais mates et foncées, sans fluorescence, et souvent difficilement discernables avec sécurité :

  - l'écarlate apparaît en violet marron foncé,
  - la coccine en violacé,
  - l'amaranthe en mauve foncé, violacé,
  - l'alizarine en violet foncé,
  - le jaune orangé en rouge marron foncé,
  - le jaune solide en marron verdâtre foncé,
  - la chrysoïne en vert marron foncé,
  - le jaune de quinoléine en jaune vert plus ou moins foncé,
  - l'indigotine en bleu noir,
  - le bleu patenté en bleu vert,
  - le bleu solanthrène en noir, avec auréole vert pâle fluorescente,
  - le noir brillant en noirâtre foncé.

b) Colorants non autorisés

En revanche pour les colorants voisins et non autorisés, nous avons constaté, toujours en lumière de Wood :

- une fluorescence très vive pour les colorants suivants :

  - éosine, jaune d'or très vif,
  - acriflavine, jaune vert très vif, entourée d'une auréole bleutée,
  - fluorescéine, jaune pur très vif,
  - auramine, jaune marron vif, cerclée d'une auréole bleûtée,
  - chromotrope ($\neq$ 2); vermillon identique à l'azorubine.

- une fluorescence encore assez nette pour :
  - iodéosine, orangée plus jaune et plus pâle que l'érythrosine
- les colorations simples suivantes, sans fluorescence spéciale :
  - orange xylidine : orangé foncé, différente de l'écarlate (≠ 1) avec une auréole,
  - ponceau 2R (≠ 1) : identique au précédent,
  - ponceau 6R (≠ 4) : teinte mauve violacé foncé identique à l'amaranthe,
  - rouge cerise (≠ 4) voisine du violacé de l'amaranthe, mais plus rouge,
  - orange GGL : rouge marron voisin du jaune orangé mais (≠ 7) plus clair.
  - jaune naphtol : vert sale foncé peu distinctif,
  - acide picrique : marron vert foncé peu net,
  - bleu à l'eau : tache bleue avec centre verdâtre plus clair,
  - bleu de méthylène : tache violacé foncé, avec faible auréole plus claire,
  - vert lissamine : vert sale foncé,
  - violet 6B : tache violet pâle,
  - fuchsine : tache violette avec centre plus clair.

Il y a lieu de noter qu'on a intérêt à effectuer toutes ces observations quelques minutes après le dépôt de la goutte desolution colorante sur le papier, afin qu'il soit à peu près sec.

6 - ETUDE DE QUELQUES CAS PARTICULIERS

Outre l'appréciation directe en lumière naturelle des colorations des solutions obtenues dans les réactions précédentes nous avons jugé utile de procéder à une observation supplémentaire de ces réactions en lumière de Wood. A cet effet, nous avons examiné en lumière de Wood les solutions de colorants soumises aux divers essais précédents (pH, addition d'acides, de bases, d'oxydants et de réducteurs). Nous avons constaté qu'un assez grand nombre de colorants ne présentent ainsi pas de fluorescence caractéristique, mais quelques-uns conduisent à des résultats intéressants. Etant donné l'absence de généralité de cette détermination, nous n'en avons pas fait

TABLEAU 11

ESSAIS A LA TOUCHE SUR PAPIER

	Tache gtte initiale	Acide sulfurique à 10%	Lessive de soude	Carbonate de Na à 10%
1 - Ecarlate	orangé rouge	inch.	jaune	orangé + rouge
2 - Azorubine	rouge rosé	inch.	inch.	inch.
3 - Coccine	rose	inch.	orangé jaune puis décol.	inch.
4 - Amaranthe	rose violacé	inch.	rose jaunâtre ± décoloré	inch.
5 - Erythrosine	mauve violacé	orangé	inch.	inch.
6 - Alizarine	rose pâle	jaune	violet	violet
7 - Jaune orangé	orangé	inch.	orangé rougeâtre	inch.
8 - Jaune solide	jaune ± vert	orangé	inch.	inch.
9 - Tartrazine	jaune net	inch.	inch.	inch.
10 - Chrysoïne	jaune ± orange	inch.	orangé rouge	inch.
11-- J.Quinoléine	jaune citron	inch.	± décol.	inch.
12 - Indigotine	bleu franc	inch.	jaune	inch.
13 - Bleu patenté	bleu turquoise	jaune	inch.	inch.
14 - Bleu solanthr.	bleu	inch.	inch.	inch.
15 - Noir brillant	bleu noir violacé	verdit très légèrement	violet terne	verdit très légèrement

TABLEAU 12

ESSAIS A LA TOUCHE SUR PAPIER

	Tache gtte initiale	Acide sulfurique 10%	Lessive de soude	Carbonate de Na à 10%
1-Or.xylidine	orangé rouge	inch.	orangé	inch.
1-Ponceau 2R	rouge orangé	+ rouge	orangé	inch.
2-Chromotrope	rose violacé	un peu + rouge	inch.	inch.
4-Ponceau 6R	id.4	id.4	id.4	id.4
4-Rouge cerise	id.4	id.4	inch.mais un peu + jaune	id.4
5-Eosine	orangé ± rouge	orangé clair	mauve violacé	inch.
5-Iodéosine	rose non violacé	orangé	inch.	inch.
7-Orange GGL	orangé	inch.	inch.	orangé ±rouge
Acriflavine	jaune fluorescent	inch.	marron	inch.
Fluorescéine	jaune fluorescent	inch.	jaune brun	inch.avec fluores.accrue
Jaune naphtol	jaune	imméd.t décol.	inch.puis peu à peu --	inch.
Acide picrique	jaune	-	± orangé	inch.
Auramine	jaune vif	immédiat.t décol.partielle	immédiat.t décol.compl.t	immédiat.t décol.partielle
Bleu à l'eau	bleu	renforcé	imméd.t décol.en brun rouge faible	immédiat.t affaibli en violet pâle
Bleu méthylène	bleu vif	bleu ± vert	noir rougeâtre puis affaibl.t progressif	bleu + soutenu.
Vert lissamine	vert émeraude	- à vert pâle	décol.immédiat.t	-- peu à peu
Violet 6B	violet pâle	--	- puis brun pâle	inch.
Fuchsine	rose violacé vif	mauve violacé	décol. en brun clair	inch. puis --

figurer les résultats dans les tableaux précédents, et nous les indiquons seulement ci-dessous.

a) Colorants autorisés en France :

On doit noter que l'on n'observe aucune fluorescence intéressante avec les colorants suivants :

- Ecarlate acide
- Tartrazine
- Chrysoïne
- Jaune de quinoléine
- Noir acide brillant

On observe une fluorescence violet rouge sombre par action des acides sur l'Amaranthe et une fluorescence gris vert avec la soude; mais ceci n'est pas digne d'intérêt pour une identification.

On observe des réactions de fluorescence nettes et intéressantes dans les cas suivants, bien que leurs solutions initiales soient sensiblement dépourvues de fluorescence ou n'en présentent qu'une très foncée non discernable :

- Azorubine : la solution acétique présente une fluorescence rouge vif très nette, persistante à la dilution.
- Coccine : la solution acétique présente une fluorescence rouge assez foncée, mais nette, persistante après dilution; la soude donne une fluorescence vert gris sale, mais nette, persistante après dilution.
- Alizarine : les solutions acides (surtout acétique) provoquent une fluorescence orangée nette, disparaissant par dilution; mais c'est surtout la soude qui donne une vive fluorescence rouge, persistante après dilution.
- Jaune orangé : les acides provoquent une fluorescence violet rouge très foncé, mais tachant les parois du tube par agitation, qui disparait par dilution; la soude, par contre, donne une fluorescence gris acier nette, persistante après dilution.
- Jaune solide : seule la soude provoque une fluorescence rouge sang foncé, virant au jaune verdâtre par dilution.
- Indigotine : seule la soude donne une fluorescence vert sale ou orangé selon les quantités de réactif ajoutées, mais nettes, disparaissant par dilution.

Enfin, un seul colorant est à noter à part, c'est l'érythrosine, dont la solution présente d'emblée, une fluorescence orangé vif; les acides la font disparaître, sauf l'acide acétique, qui la diminue un peu; quant à la soude, elle la fait disparaître en donnant une coloration violette mais sans

fluorescence.

On peut remarquer que les fluorescences observées ne correspondent pas à ce qui avait été vu sur les colorants en nature pages 52 à 54 : la tartrazine, la chrysoïne et le jaune de quinoléine ne présentent aucun caractère de fluorescence en solutions ; la coccine, l'alizarine et le jaune orangé confirment en outre une fluorescence dans certains cas. Par contre, l'érythrosine présente une fluorescence vive en solutions, qu'elle ne présente pas en nature.

b) Colorants voisins et non autorisés

Nous avons noté les observations suivantes :

- Orangé xylidine (≠ 1) : pas de fluorescences, comme l'Ecarlate, sauf avec la soude, où l'on observe une fluorescence gris noir, persistante après dilution.
- Ponceau 2R (≠ 1) : à noter que la soude donne une fluorescence gris marron, persistante après dilution.
- Chromotrope (≠ 2) : réactions exactement comparables à celles de l'Azorubine.
- Ponceau 6R (≠ 4) et Rouge cerise (≠ 4) : réactions exactement identiques à celles de l'Amaranthe.
- Eosine (≠ 5): diffère un peu des réactions données par l'érythrosine : la fluorescence directe de la solution est jaune très vif ; elle est affaiblie (mais encore visible) par les acides, l'acide acétique la dimunuant moins. Il s'agit probablement d'une question de concentration, l'éosine que nous avons employée étant un produit de laboratoire concentré (et non à 60%) et renfermant par ailleurs certaines impuretés et produits secondaires, comme la chromatographie le démontre plus loin.
- Iodéosine (≠ 5) : la fluorescence directe de la solution est orangé vif; elle disparaît par les acides, sauf l'acide acétique. La soude donne une fluorescence marron orange sale, redevenant jaune vif par dilution.
- Orange GGL (≠ 7) : donne les mêmes réactions que le jaune orangé, à la différence que l'acide acétique donne une légère fluorescence orange stable et que la soude donne une fluorescence nette violet gris, stable à la dilution.
- Acriflavine : la solution donne une fluorescence dichroïque vert jaune très intense. Les acides donnent une fluorescence jaune orangé intense, sauf l'acide acétique, qui donne une fluorescence jaune plus ou moins vert intense, toutes ces fluorescences étant très stables à la dilution. Par contre, la soude

fait disparaître la fluorescence, mais une dilution redonne une fluorescence orangée.

- Fluorescéine : possède en solution une fluorescence dichroïque vert jaune extrêmement intense. Les acides donnent lieu aux variations de fluorescence suivantes :
  - les acides sulfurique et nitrique donnent une fluorescence vert jaune clair intense.
  - l'acide chlorhydrique annule presque totalement la fluorescence (vert foncé)
  - l'acide acétique conduit à une fluorescence jaune clair intense.

  Ces fluorescences persistent toutes après dilutions.

  Quant à la soude, elle donne une fluorescence jaune foncé nette, qui redonne un jaune clair vif après dilution.

- Jaune naphtol S : ne donne lieu à aucun phénomène de fluorescence.

- Acide picrique : ne donne aucune fluorescence, sauf avec la soude, qui conduit à une légère fluorescence vert foncé, disparaissant à la dilution.

- Auramine : donne, en solution directe, une fluorescence vert jaunâtre foncé, qui disparait presque totalement par les acides, sauf par l'acide acétique. La soude conduit à une fluorescence violette, stable à la dilution.

- Bleu à l'eau et bleu de méthylène : ne donnent lieu à aucun phénomène.

- Vert lissamine : sa solution n'est pas fluorescente, mais l'addition d'acides sulfurique, nitrique ou chlorhydrique, conduit à une légère fluorescence orangé pâle, tandis que l'acide acétique donne une légère fluorescence vert pâle; la soude ne donne rien.

- Violet 6B : sa solution légèrement fluorescente en violet foncé vire au vert pâle, légèrement fluorescent mais net, par addition d'acide sulfurique ou nitrique; l'acide chlorhydrique supprime toute fluorescence; l'acide acétique donne une fluorescence violet pâle nette, stable à la dilution; la soude donne une fluorescence violet foncé, persistante à la dilution.

- Fuchsine : ne donne lieu à aucun phénomène fluorescent.

On peut conclure que l'examen des réactions aux acides et alcalis des colorants peut être complété avantageusement par un contrôle sous lumière de Wood, qui apporte souvent des éléments d'information intéressants. On constate en particulier que l'acide acétique donne très souvent lieu à des phénomènes de fluorescence complètement différents des autres acides.

Il convient de remarquer que pour obtenir des réactions reproductibles, il y a lieu de respecter scrupuleusement les concentrations et les doses de réactifs utilisés, sinon on obtient souvent des résultats variables en fonction des concentrations.

En outre, les observations en lumière de Wood doivent être effectuées à l'aide d'une lampe suffisamment forte (nous avons employé la Lampe d'analyse type S 500 D 18 de Gallois) et allumée depuis un temps suffisant (au moins 15 minutes).

\+
\+ \+

Par ailleurs, en raison de la proche parenté et des confusions fréquentes faites entre le vert lissamine et le vert acide S, nous avons jugé utile de grouper ici les résultats des essais effectués sur des échantillons de provenance diverse :

- Vert acide brillant BS ou vert lissamine, encore dénommé vert sulfacide brillant J par CFMC (Food Green 2 du Colour Index).

- Vert acide S, ou vert laine S (Geigy), ou vert sulfacide 3B (CFMC) (Food Green 4 du Colour Index).

Les essais suivants du tableau 13 permettent donc aisément de distinguer ces deux colorants. On verra que les essais chromatographiques permettent également cette différenciation.

NOTA : Il convient de ne pas confondre ces deux colorants avec le vert brillant ("brilliant green") inscrit à la British Pharmacopoeia de 1958, p. 105, dérivé plus simple du triphénylméthane.

TABLEAU 13

		Vert Lissamine	Vert acide S
Teinte en nature ..	lumière naturelle	vert foncé	marron violacé foncé
	lumière de Wood	pas de fluores.	pas de fluores.
Teinte solutions à pH	2,5	vert émeraude	bleu turquoise
	7	vert émeraude	bleu verdâtre
	10	vert vif	bleu roi vif
Acide sulfurique	immédiatement	jaune d'or	jaune ± orangé
	après 2 min.	inch.	inch.
Acide nitrique	immédiatement	jaune d'or	jaune ± orangé
	après 2 min.	inch.	+ clair
	après dilution	inch.	inch.
Acide chlorhydrique	immédiat^{t}.	ambré pâle	jaune orangé
	après 2 min.	inch.	inch.
	après dilut.	inch.	inch.
Acide acétique	immédiatement	inch.	inch.
	après 2 min.	inch.	inch.
	après dilution	inch.	inch.
Soude caustique	immédiatement	incolore	bleu roi
	après dilution	incolore	inch.
Cl_2Sn	immédiatement	vert pré	jaune ± vert
	après 2 min.	décoloré en vert très pâle	inch.
Essais aux oxydants et réducteurs	bisulfite	immédiat^{t}. décoloré en vert bleu très pâle.	bleu
	ac. ascorbique	vert émeraude	bleu roi
	perborate	décoloré en vert très pâle	bleu roi vif, puis décoloration progressive
Essais à la touche	direct	vert émeraude	bleu turquoise
	ac. sulfurique	vert pâle, puis décoloration progressive.	décoloration rapide ± jaune
	soude	décolor. immédte atténuée	bleu
	CO_3Na_2		bleu roi

CHAPITRE III

ESSAIS CHROMATOGRAPHIQUES

A - GENERALITES

La chromatographie sur papier apparait, en première approximation, comme une méthode de choix en vue de l'identification des colorants. Elle permet, en effet, de suivre visuellement la migration progressive de ceux-ci sans nécessité de réactifs révélateurs : les manipulations sont réduites au minimum. De plus, on peut attendre, dans le cas d'un mélange, que le chromatogramme mettra en évidence la présence des constituants.

De nombreuses recherches ont déjà été effectuées dans ce domaine, en recourant à des modes opératoires variés, conduisant chacun à des résultats difficilement comparables entre eux (1)(4)(8)(16)(17)(20)(22)(23)(25)(30)(38)(42)(45)(49)(50)(51)(53)(57)(64)(66)(68)(70)(71)(73)(75)(77)(81).

A cet effet, nous avons mis au point un procédé général applicable aux divers colorants étudiés. Nous en avons recherché les limites d'application en vue de préciser l'interprétation que l'on peut donner des résultats obtenus.

Bien que le Rf soit théoriquement une constante spécifique d'un corps donné pour un éluant donné, on sait que sa valeur dépend en pratique de plusieurs facteurs :

- le Rf est fonction de la concentration de la solution du corps étudié; sa valeur croit avec la concentration : aussi nous avons choisi dans tous les cas la concentration de 1 p.1000 identique à celle des essais précédents.

- le Rf est fonction du pH et de l'ancienneté de préparation de la solution du colorant utilisé : aussi nous avons opéré sur des solutions dans l'eau distillée préparées depuis moins de 24 heures et conservées à l'abri de la lumière. Il arrive certes que, dans certains cas, le vieillissement

n'a pas d'action, comme nous l'avons personnellement constaté; mais dans d'autres cas, il peut provoquer une altération du colorant (isomérisation, dégradations, ...) causes de l'apparition de spots supplémentaires, qu'on risque alors d'interpréter comme provenant d'impuretés ou de produits secondaires. De toute manière, le vieillissement des solutions provoque, en principe, de façon générale, une diminution du Rf.

- le Rf est fonction de la durée de la chromatographie ; sa valeur diminue avec l'accroissement de celle-ci. Il convient donc de laisser migrer le front du solvant jusqu'à une distance déterminée obtenue toujours très sensiblement dans le même temps.

- dans le cas de mélanges de substances de Rf différents, on constate que les composés à grande vitesse de propagation entraînent les corps à faible vitesse, mais sont en outre freinés par eux dans leur migration : les Rf calculés sur des chromatogrammes de mélanges sont donc toujours un peu différents de ceux obtenus sur des chromatogrammes individuels. Dans certaines préparations galéniques, les composants peuvent donc jouer le rôle de ralentisseurs (rarement d'accélérateurs) de la migration des colorants : on observe alors des spots du colorant irréguliers, à bords crénelés, et retardés.

- en outre, les valeurs du Rf sont également sous la dépendance de la température au cours de l'expérience; c'est pourquoi, nous avons opéré dans des locaux aussi isothermes que possible, dont la température était de 20º ± 1º. La pièce était en outre obscure.

- la valeur du Rf varie avec la nature et l'origine du papier utilisé. Pour notre part, nous avons utilisé le papier qualité "Arches 304", de fabrication française, facile à se procurer, et qui donne des résultats réguliers grâce à sa texture assez serrée et à son poids. Nous avons pratiqué tous nos essais sur le même lot de fabrication et en utilisant toujours le même côté du papier (celui où le grain était le plus fin).

- enfin, les mélanges de migration doivent être préparés à partir de solvants "purs pour analyse"; en outre, ils doivent être de préparation récente (moins de 48 heures pour les mélanges de solvants organiques et moins de 7 jours pour les solutions aqueuses). Les proportions indiquées pour les mélanges doivent être rigoureusement respectées: on mesure les solvants à la pipette jaugée et non à la burette. Nous avons respecté ces conditions, ayant été à même d'observer qu'une faible variation dans la composition du mélange entraînait souvent des variations importantes des Rf, pouvant atteindre et même

dépasser 0,10.

Etant donné les difficultés qui se présentent pour réaliser dans tous les cas les mêmes conditions, il est absolument nécessaire d'effectuer les essais parallèlement avec un témoin du colorant à identifier. Les résultats sont alors interprétés sur le chromatogramme par comparaison avec cet étalon.

B - TECHNIQUES

Nous avons procédé à quelques essais de chromatographie ascendante et constaté qu'elle ne donne pas de spots très réguliers et qu'elle est plus sujette aux "effets de bord" (très gênants pour apprécier le Rf, tant en valeur absolue que comparative). Nous avons finalement retenu seulement deux types de modes opératoires :

- chromatographie descendante,
- chromatographie circulaire.

1º - Chromatographie descendante

Matériel : Cuve permettant de recevoir de grandes feuilles de papier 54 x 56 cm.

Réactifs
1) Solvants : a) Solution aqueuse de citrate de sodium ammoniacal :

citrate de sodium cristallisé .. 2 g.
ammoniaque concentrée .....20 ml.
eau distillée q.s.q. .....100 ml.

Ce mélange correspond aux recommandations du Symposium européen de Bad Godesberg du 1er mai 1954 sur les colorants alimentaires et reprend la technique de Thaler et Sommer (75).

b) Mélange neutre de solvants alcoolique et d'eau

butanol normal purifié ..... 50 ml.
éthanol absolu ..... 25 ml.
eau distillée ..... 25 ml.

c) Mélange alcalin de solvants alcooliques et d'eau :

butanol normal purifié ..... 50 ml.
éthanol absolu ..... 25 ml.
eau distillée ..... 25 ml.
ammoniaque concentrée ..... 10 ml.

2 - Solution étalon de colorant : à 1 p. 1000 dans l'eau distillée.

3 - Dilution au 1/5 de la solution étalon 2

Mode opératoire : Prendre une feuille de papier Arches 304 de 54 x 56 cm, tracer au crayon une ligne de départ située à 10 cm du bord de la feuille, et marquer des repères tous les 4 cm, où l'on déposera les gouttes de solution colorante.

Déposer 20 microlitres de la solution étalon à 1 p. 1000 à l'endroit repéré et la même quantité de la solution diluée au 1/5 au repère suivant. Les gouttes doivent être déposées en une tache aussi petite que possible et n'excédant pas 10 à 12 mm de diamètre, de façon à obtenir des spots réguliers, de surface suffisante et constante.

Procéder dans les conditions classiques de la chromatographie descendante à la migration et arrêter celle-ci quand le front du solvant sera parvenu environ à 25 cm du point de départ. Cette migration est obtenue après 15 à 18 heures dans le cas des mélanges alcooliques et 6 à 7 heures dans le cas des mélanges aqueux.

Sécher à l'étuve à 50-60º avec aération et lire les chromatogrammes.

Remarque : L'emploi d'une solution diluée au 1/5 permet de comparer la tache obtenue dans cet essai à des taches secondaires éventuelles du chromatogramme de la solution étalon et de tenter d'estimer la proportion de substance colorante correspondant à la tache secondaire observée.

2º - Chromatographie circulaire

Matériel :-Verres de montre assez concaves à bords rodés de 25 cm de diamètre, disposés sur un "valet" parfaitement horizontal. Disposer à l'intérieur un petit cristallisoir rempli du mélange de migration.

- Disques de papier circulaires de 25 cm de diamètre, découpés à l'emporte pièce et comportant un trou central de 4 mm de diamètre, par lequel passera une mèche de papier destinée à la transmission du mélange de migration. Qualité "Arches 3o4". Diviser chaque disque en 4 quadrants par deux traits perpendiculaires tracés au crayon de façon à procéder à 4 essais simultanés. Tracer la ligne de départ circulaire à 1 cm des bords de l'évidement central.

Réactifs : Les mélanges de migration ont été les mêmes que ceux définis en chromatographie descendante, mais nous y avons adjoint le mélange suivant :

Phénol cristallisé ..... 9 g.
Eau distillée q.s.p. ...100 ml.

Décanter la phase supérieure, qui est seule utilisée.

Mode opératoire :

Les distances de migration adoptées pour le front du solvant sont d'environ 8 cm. Les valeurs de Rf obtenus, quand on pousse la migration trop près des bords du papier, sont modifiées et faussées.

La vitesse de migration est plus rapide qu'en chromatographie descendante : moins d'une heure pour le citrate ammoniacal et le phénol, et moins de 3 heures pour les mélanges alcooliques.

C) CALCUL DES Rf

Pour tous nos essais, nous avons calculé les Rf de la façon suivante :

$$Rf = \frac{\text{distance milieu du spot coloré à la ligne de départ, en mm}}{\text{distance front du solvant à la ligne de départ, en mm}}$$

Nous n'avons pas retenu le mode d'appréciation particulier adopté par certains (8) pour la chromatographie circulaire, utilisant le rapport des carrés des distances, qui introduit une série de calculs supplémentaires sans utilité pour les essais de comparaison qui nous intéressent ici.

Pour les colorants ayant migré au front du solvant ou à son voisinage immédiat, nous avons calculé un Rf en nous basant sur le milieu de leur tache, ce qui donne des Rf de 0,94 à 0,98, mais nous avons indiqué entre parenthèses après ces valeurs trouvées : "front".

D) RESULTATS OBTENUS

L'appréciation de la teinte des spots doit être effectuée par transparence à la lumière du jour sans soleil : elle permet d'apprécier les nuances et même de détecter parfois des spots très faibles, qui ne seraient pas discernables à l'examen normal par réflexion, comme beaucoup le font ordinairement : par exemple, la tache secondaire jaune du noir brillant apparait ainsi en chromatographie circulaire, alors que par réflexion on ne la distingue pas.

De plus, les teintes perçues ne sont pas exactement les mêmes que celles observées dans les essais à la touche sur

papier des tableaux 11 et 12 : l'action des solvants et la diffusion des colorants sur une plus grande surface modifient, en effet, plus ou moins les nuances.

Nous avons convenu d'un certain nombre de couleurs conventionnelles :

- mauve : violacé tirant plus ou moins sur le rouge orangé,
- lie de vin : mauve plus ou moins rouge,
- jaune canari : jaune pur très vif,
- jaune citron : jaune net, mais plus ou moins verdâtre,
- rose bonbon : rose très particulier des bonbons colorés à l'érytrosine.

Les résultats indiqués pour les Rf dans les tableaux 14 à 21, ne doivent pas être interprétés en valeur absolue. Nous avons, en effet, indiqué précédemment que le Rf ne pouvait être obtenu avec précision que dans des conditions opératoires identiques, très difficilement réalisables d'un essai à l'autre.

Nous donnons d'ailleurs toujours deux valeurs, qui sont les extrêmes observés sur l'ensemble des échantillons que nous avions à notre disposition ou lors d'essais répétés dans des conditions qui avaient pu partiellement varier : ils sont en général très concordants, aux différences près qui seront éventuellement signalées en particulier.

Les appréciations que nous donnons dans les tableaux des proportions respectives des constituants des divers spots, lorsqu'il y en a plusieurs, sont approximatives et basées sur la comparaison avec l'essai effectué sur les dilutions au 1/5 du colorant. Lorsque nous n'indiquons pas de proportions relatives dans le cas de plusieurs constituants d'un colorant, c'est que les spots sont sensiblement équivalents en importance.

E) CONCLUSIONS :

a) - Conclusions d'ordre général

- La chromatographie circulaire donne des résultats beaucoup plus rapides (surtout en solution aqueuse) que la chromatographie descendante. Les taches obtenues sont en arcs de cercle fort bien délimités; il est facile d'en déterminer le centre, ce qui permet une appréciation plus précise du Rf qu'en chromatographie descendante, où les taches rondes ou ovales ne sont pas toujours aussi bien délimitées et à bords plus espacés.

- La chromatographie descendante offre l'avantage d'une meilleure séparation des constituants de certains colorants. Elle permet de détecter des impuretés que la chromatographie circulaire ne permet pas de distinguer aussi nettement, étant donné l'étalement progressif du spot en arc de cercle de plus en plus étendu : en effet, dans le premier cas, l'impureté reste massée en un point : elle est donc mieux visible. Nous avons en outre constaté que dans les essais circulaires, où l'on ne pratique que quatre essais simultanés sur une même feuille, la reproductibilité des Rf pour un même colorant essayé sur deux feuilles différentes n'est pas toujours parfaite et peut varier de ± 0,03, ce qui est déjà appréciable. En revanche, dans les essais sous forme descendante, le nombre beaucoup plus grand d'essais simultanés sur une même feuille permet des comparaisons sûres; l'effet de bord est de plus inappréciable, étant donnés la lenteur de la migration et le sens de celle-ci.

- On peut donc dire, en première conclusion, que la chromatographie descendante est le meilleur moyen d'obtenir des résultats reproductibles et d'identifier de faibles traces d'impuretés. La chromatographie circulaire offre, pour sa part, un avantage de rapidité appréciable pour les contrôles de routine.

- Quelle que soit la méthode utilisée, les déterminations doivent être effectuées en présence d'un témoin et les résultats interprétés par comparaison; le Rf calculé n'a qu'une valeur relative dans les conditions de l'expérience (Rf conditionnel).

- Il n'est pas souhaitable d'opérer sur des prises d'essai supérieures à 20 microgrammes : nos essais effectués sur des prélèvements plus importants (80 microgrammes) nous ont donné des taches plus intenses, mais nous avons souvent observé des traînées, surtout en chromatographie circulaire plus rapide, ce qui peut fausser les interprétations.

b) Conclusions particulières à certains colorants :

En règle générale, on constate que les colorants actuellement autorisés en France ne donnent qu'un seul spot ; seuls les composés suivants présentent plusieurs spots dans les essais pratiqués avec certains mélanges de migration :

- Alizarine : en milieux alcooliques, neutre ou ammoniacal, elle présente 2 spots très voisins mais différents

- Jaune de quinoléine : il présente 2 spots en milieu butanol-éthanol ammoniacal et même 3 en milieu citrate ammoniacal, ce qui correspond à la présence de dérivés monosulfonés et disulfonés et composés voisins.

- Chrysoïne : elle présente 2 spots en milieu butanol/éthanol ammoniacal ainsi qu'avec le citrate ammoniacal en chromatographie descendante; ces 2 spots ne sont pas discernables en chromatographie circulaire, ou tout au moins sont très faibles : le deuxième spot est d'ailleurs beaucoup plus faible que le premier et se développe au vieillissement des chromatogrammes (ou également lorsqu'on utilise des solutions non récentes du colorant) : il semble qu'on puisse penser qu'il provient d'un produit d'oxydation ou de dégradation de la résorcine, matière première de fabrication.

- Noir brillant : il présente toujours une petite tache jaune, souvent difficilement discernable, en avant du spot normal : celle-ci correspond à la présence d'un dérivé diacétylé, d'ailleurs "indispensable pour obtenir la nuance exacte", comme le reconnait le projet de règlementation européenne future des colorants alimentaires.

Pour les autres colorants non autorisés en France étudiés ici, on peut remarquer que certains, autorisés à l'étranger, sont purs et ne présentent qu'un seul spot. En revanche, d'autres, anciennement autorisés, comme le bleu à l'eau et le violet 6B, présentent plusieurs constituants et correspondent à des mélanges indéfinis et sont actuellement interdits. Quant aux quelques colorants à usages textiles que nous avons examiné (orangé xylidine, fuchsine) ou à usage de réactifs de laboratoire (éosine, iodéosine), on constate la multiplicité de leurs constituants, ce qui indique qu'ils n'ont pas été purifiés comme les colorants alimentaires ou pharmaceutiques.

Nous remarquerons en outre que l'essai au phénol, ne donne le plus souvent pas d'indications différenciées et utiles: La migration a lieu au front du solvant, ou presque, pour tous les colorants autorisés, à l'exception du bleu patenté. On relève dans ce cas deux spots nets, et de nombreuses taches intermédiaires, ce qui donne à penser que ce composé est moins pur qu'on ne l'estime généralement, les intermédiaires de fabrication non colorés ne se révélant qu'au contact du phénol. Dans le cas des colorants non autorisés, l'essai au phénol donne des migrations nettement différenciées : non migration pour certains (auramine), 0,75 (fluorescéine). Il semble cependant qu'on puisse se dispenser de cet essai dans des contrôles courants, les trois autres étant suffisants.

c) Conclusions particulières aux échantillons de différentes origines d'un même colorant :

Nous avons groupé dans ce paragraphe les rares observations où nous avons pu noter pour les colorants de certaines origines des anomalies de migration ou la présence d'impuretés colorées à des doses plus ou moins importantes par rapport à la normale signalée dans les Tableaux 14 à 21.

- pour la Chrysoïne d'origine 3, on note, en chromatographie circulaire, 2 spots au lieu d'un seul normal : le spot 2 est à 0,29 en milieu butanol-éthanol-eau, équivalent en importance au spot principal; il est à 0,31 en milieu butanol-éthanol-ammoniacal, correspondant à environ la moitié du spot principal; il est à 0,25 en milieu citrate ammoniacal, correspondant environ au tiers du spot principal.

  En chromatographie descendante, on observe alors 3 spots au lieu de 2 normaux, le nouveau étant situé à 0,06 en milieu butanol-éthanol-ammoniacal; en milieu butanol-éthanol-eau, on constate 2 spots au lieu d'un seul, le nouveau étant à 0,04; quant au milieu citrate ammoniacal, on constate une interversion des 2 spots : celui à 0,23 est plus important que celui à 0,36.

- pour le jaune de quinoléine d'origine 3 on constate en chromatographie circulaire en citrate ammoniacal 2 spots au lieu de 3, le spot intermédiaire à 0,25 étant absent, celui de 0,47 étant le plus important. Il en est de même en chromatographie descendante dans le même milieu. Ceci indiquerait une pureté supérieure de cet échantillon par rapport aux autres origines courantes.

- pour l'indigotine d'origine 3 et 6, on note, en chromatographie circulaire, un deuxième spot faible vers 0,43 en milieu butanol-éthanol-eau, ce qui confirme les résultats observés en chromatographie descendante pour ce même milieu.

  En milieu butanol-éthanol ammoniacal on constate également une deuxième tache faible vers 0,53.

- pour le bleu patenté, d'origine 6, nous avons constaté un Rf du spot différent de celui observé pour les autres origines, alors que cependant toutes les autres réactions confirment qu'on est bien en présence de ce composé :

  -circulaire (butanol-éthanol-ammoniacal 0,74
  (citrate ammoniacal 0,86

  -descendante (butanol-éthanol-eau 0,41, donc en avant
  (butanol-éthanol-ammoniacal 0,52 "
  (citrate ammoniacal 0,86, donc en arrière de la migration normale.

- pour le noir brillant la légère tache jaune pâle accompagnant le spot normal principal est absente pour les échantillons des origines 4 et 6.

F) EXAMEN COMPLEMENTAIRE DES CHROMATOGRAMMES EN LUMIERE DE WOOD

Il est intéressant de compléter les examens chromatographiques précédents par une observation des taches obtenues en lumière de Wood. Nous avons constaté que celle-ci permet souvent de beaucoup mieux délimiter les contours des spots lorsque ceux-ci ne sont pas bien visibles en lumière normale, surtout lorsqu'ils sont faibles, dans le cas du jaune de quinoléine notamment.

Nous avons constaté notamment les fluorescences caractéristiques suivantes :

- l'orangé xylidine ($\neq 1$) et le Ponceau 2R ($\neq 1$) présentent une fluorescence rouge rosé de leurs spots, alors que l'amaranthe auquel ils sont apparentés, ne présente aucune fluorescence.

- l'azorubine donne une fluorescence mauve ou vermillon de son spot selon les milieux d'essai, de même que le chromotrope F4B ($\neq 2$).

- l'amaranthe ne donne pas de fluorescence de son spot, sauf en milieu citrate ammoniacal, où la fluorescence est mauve violet nette,

- l'érythrosine, présente une fluorescence orangée très nette de son spot.

- l'iodéosine présente la même fluorescence, ce qui est normal, puisque c'est le même corps, à la différence de salification près,

- la tartrazine donne une fluorescence jaune mat sombre,

- l'éosine donne une fluorescence jaune très vive,

- l'acriflavine donne une fluorescence jaune citron nette,

- la fluorescéine donne une fluorescence jaune vif très importante,

- l'auramine donne une fluorescence jaune vert, pâle mais vive.

On constate que ces fluorescences correspondent en gros à ce que nous avions déjà observé dans nos essais à la touche sur papier examinés en lumière de Wood; mais on note quelques différences de nuances ou d'intensités. Les essais

ont donc intérêt à être pratiqués concurremment.

Il nous semble, en outre, intéressant d'examiner systématiquement les chromatogrammes des colorants en lumière de Wood : on peut ainsi détecter la présence de certaines impuretés non directement chromophores, que l'examen visuel direct laisse inaperçues : nous n'en avons pas décelé dans les colorants autorisés que nous avons eu à examiner, mais il est intéressant de penser à ce moyen commode d'investigation. En revanche, pour l'échantillon d'iodéosine (non autorisé) nous avons constaté la présence de nombreux produits secondaires par cette méthode, alors que l'examen direct les laisse inaperçus. Il convient cependant, pour tirer des conclusions certaines de cet essai très sensible, d'opérer dans des conditions rigoureuses de propreté, afin d'éviter toute poussière ou souillure, et de procéder à un essai témoin avec les mélanges de migration seuls, pour s'assurer qu'il ne s'agit pas d'artéfacts provenant de ceux-ci, le mieux étant de procéder à un "lavage préalable" à blanc du papier par le solvant de migration.

TABLEAU 14

CHROMATOGRAPHIES DESCENDANTES SUR PAPIER

? - Colorants autorisés	Butanol-Ethanol-Eau	Butanol-Ethanol-ammoniacal	Citrate ammoniacal
carlate	1 spot orangé à 0,20-0,25 + une trainée en avant.	1 spot orangé à 0,36-0,40	1 spot rose à 0,77-0,82
zorubine	1 spot rose-violacé à 0,08-0,10	1 spot rose violacé à 0,08-0,11	1 spot rose violacé à 0,10-0,14
ocine	1 spot rose orangé à peine migré, à 0,03	1 spot rose orangé à 0,15-0,19	1 spot rose orangé à 0,40-0,45
naranthe	1 spot lie de vin sensiblement au départ	1 spot lie de vin à 0,09-0,13	1 spot mauve violacé à 0,30-0,33
rythrosine	1 spot étendu rose bonbon, avec trainée, à 0,30-0,35	1 spot étendu rose bonbon à 0,49 avec faible trainée.	1 spot rose vif ayant à peine quitté le départ à 0,02-0,06.
Lizarine	2 spots mêlés : 1:lie de vin, non migré 2:marron clair, à 0,03	2 spots mêlés : 1:violet marron, non migré, 2:violet sale, à 0,04 difficilement distinguables.	1 spot mauve pâle à 0,04-0,08 et une trainée en avant jusqu'à 0,50
aune orangé	1 spot orangé à 0,18-0,21	1 spot orangé à 0,41-0,46	1 spot orangé à 0,38-0,40
aune solide	1 spot jaune canari à 0,11-0,15	1 spot jaune canari à 0,34-0,35	1 spot jaune canari à 0,55-0,60
artrazine	1 spot jaune canari encore sur départ, à 0,02	1 spot jaune canari à 0,05-0,10	1 spot jaune canari à 0,63-0,66
nrysoïne	1 spot jaune brun net à 0,12-0,14 et importante trainée jusqu'au départ	2 spots jaune brun 1:à 0,13 (20%) 2:à 0,24-0,27 (80%)	2 spots jaune brun 1:à 0,18-0,23 (25%) 2:à 0,35-0,36 (75%)

TABLEAU 15

CHROMATOGRAPHIES DESCENDANTES SUR PAPIER (suite)

	Butanol-Ethanol-Eau	Butanol-Ethanol ammoniacal	Citrate ammoniacal
quinoléine ...	1 spot jaune citron allant jusqu'au départ, à 0,03	2 spots jaune citron 1: 0,05-0,09(75%) 2: 0,20-0,25(25%)	3 spots jaune citron 1:0,08-0,09(40%) 2:0,17 (20%) 3:0,36 (40%)
ndigotine.....	1 spot bleu à peine migré, à 0,04 + faible spot à 0,12 (moins de 10%)	1 spot bleu à 0,10-0,15 et souvent faible spot à 0,35-0,36 (moins de 10%)	1 spot bleu à 0,13-0,14
.eu patenté ...	1 assez long spot bleu turquoise à 0,30-0,36	1 spot bleu turquoise à 0,29-0,30	1 spot bleu turquoise à 0,89-0,94
oir brillant..	1 spot bleu gris foncé non migré + 1 spot jaune très pâle à 0,09 (moins de 10%)	1 spot bleu gris pâle non migré + faible spot jaune à 0,22 (moins de 10%)	1 spot bleu gris foncé avec traînée et reste au départ à 0,08-0,09 + 1 spot jaune au front du précédent
- Colorants non autorisés			
r.xylidine .... ≠ 1	2 spots : 1:orange (0,62-0,66) 2:rose (0,10-0,14)	3 spots : 1:orange,à 0,68 (70%) 2: rose,à 0,27 (25%) 3:rose pâle (moins 5%)	2 spots : 1:rose pâle à 0,10-0,11 (moins de 10%) 2:orangé vif à 0,05 (90%)
nceau 2R ..... ≠ 1	1 spot orangé rose à 0,10-0,14	3 spots : 1:rose pâle à 0,35 (20%) 2:rose rouge à 0,28 (60%) 3: rose pâle à 0,08 (20%)	2 spots : 1:rose pâle très petit à 0,26 2:rose vif, important, à 0,12
romotrope F4B ≠ 2	1 spot rose violacé à 0,15-0,20	1 spot rose violacé à 0,23-0,25	1 spot mauve pâle à 0,21-0,25
nceau 6R ..... ≠ 4	1 spot rose rouge non migré	1 spot rose rouge à peine migré à 0,02-0,04	1 spot rose violacé pâle à 0,65-0,70

TABLEAU 16

CHROMATOGRAPHIES DESCENDANTES SUR PAPIER (suite)

	Butanol-Ethanol-Eau	Butanol-Ethanol ammoniacal	Citrate ammoniacal
uge cerise : 4	1 spot rouge-rosé à 0,13-0,18	1 spot rouge rosé à 0,39-0,43	1 spot rose vif à 0,18-0,23
déosine 5	2 spots : 1:rose bonbon, allongé à 0,26-0,29 80% 2:orangé, à 0,09-0,12 moins de 20% + intermédiaire entre les 2 spots	3 spots : 1:rose bonbon à 0,51 (40%) 2:orangé soutenu à 0,41 (40%) 3:orangé clair à 0,31 (20%)	2 spots : 1:rose + orangé à 0,10-0,15 (20%) 2:rose vif, à 0,04-0,07, étendu mais ayant à peine quitté départ
sine : 5	2 spots : 1:rose orangé à 0,25 2:orangé clair à 0,16	2 spots : 1:rose orangé 0,48 2 : orangé clair à 0,40	2 spots : 1:orangé, à 0,09 0,14 (moins de 20%) 2:rose orangé à 0,04-0,09 (80%)
ange GGN : 7	1 spot orangé à 0,19-0,22 + trainée	1 spot orangé à 0,43-0,46	1 spot orangé identique à 7
riflavine	1 spot jaune étendu à 0,37 + trainée faible + 1 spot brun au départ.	2 spots jaune brun 1: à 0,52 (50%) 2: à 0,38 (50%)	1 spot étendu jaune, à 0,05
uorescéine	1 spot jaune fluorescent à 0,09	1 spot jaune fluorescent très vif à 0,27	1 spot jaune fluorescent à 0,45
une naphtol	1 spot jaune à 0,20	1 spot jaune à 0,41	1 spot jaune à 0,32
. picrique	1 spot jaune à 0,69	1 spot jaune à 0,77	1 spot jaune à 0,52
ramine	1 spot jaune canari vif à 0,85	1 spot jaune canari vif à 0,91	1 spot jaune vif non migré + tâche en massue jusqu'à 0,33
leu à l'eau	1 spot bleu pâle non migré, mais trainée en avant	3 spots bleu pâle avec traînées, à 0,49 0,21 + important 0,08	trainée bleu pâle indéfinie de 0,2 à 0,8

TABLEAU 17

CHROMATOGRAPHIES DESCENDANTES SUR PAPIER (suite)

	Butanol-Ethanol-Eau	Butanol-Ethanol Citrate ammoniacal	
eu de méthylène	2 spots bleus : 1:à 0,37 (- 10%) 2:à 0,29 (90%) + trainées	3 spots bleus : 1 spot assez étendu à 0,09 1:0,75 (- 10%) 2:0,52 (- 20%) 3:0,33(80%)+ trainées	
rt lissamine	1 spot vert émeraude à 0,11	1 spot vert émeraude étendu à 0,29	1 spot vert émeraude pâle à 0,89
rt laine S	1 spot bleu turquoise à 0,13-0,14	1 spot bleu turquoise peu étendu à 0,24	1 spot bleu turquoise à 0,84-0,87
iolet 6B	2 spots : 1:bleu faible, à 0,89 (- de 10%) 2:bleu, étendu à 0,56 (90%)	1 spot bleu à 0,66	1 spot bleu à 0,84 + faible trainée au départ
uchsine	1 spot mauve vif non migré, mais trainée en avant	Série de spots mauve vif, allant en diminuant d'importance de 0,06-0,12-0,17-0,21-0,28-0,37 à 0,44	1 spot mauve vif à 0,91 avec trainées en avant et en arrière.

TABLEAU 18

CHROMATOGRAPHIES CIRCULAIRES SUR PAPIER

) - Colorants autorisés	Butanol-Ethanol eau	Butanol-Ethanol ammoniacal	Citrate ammoniacal	Phénol
:arlate	1 spot orangé à 0,50-0,52	1 spot orangé à 0,61-0,63	1 spot rose à 0,91-0,93	1 spot rose orangé à 0,94-0,96 (front)
:orubine	1 spot rose-violacé à 0,45-0,48	1 spot rose-violacé à 0,31-0,33	1 spot rose-violacé à 0,22-0,25	1 spot rose violacé à 0,90-0,92
):ccine	1 spot rose ± orangé à 0,22-0,24	1 spot rose ± orangé à 0,42-0,46	1 spot rose ± orangé à 0,66-0,69	1 spot rose orangé à 0,96 (front)
:naranthe	1 spot lie de vin mais nombreuses traînées jusqu'au départ à 0,15-0,19	1 spot lie de vin à 0,32-0,33	1 spot lie de vin à 0,43-0,46	1 spot mauve presqu'au front à 0,92-0,95
:rythrosine	1 spot rose bonbon à 0,95 (front)	1 spot rose bonbon à 0,68-0,71	1 spot rose bonbon à 0,11	1 spot rose bonbon à 0,85-0,87
lizarine	2 spots assez mal séparés diffus, du départ à 0,40, rose-marron	2 spots identiques à précédents mais mieux visibles 1 à 0,54 2 de 0 à 0,40	1 spot net mauve violacé à 0,17	1 spot marron rouge au front
aune orangé	1 spot orangé à 0,34-0,38	1 spot orangé à 0,50-0,55	1 spot orangé à 0,45-0,48	1 spot orangé à 0,94-0,96
aune solide	1 spot jaune canari à 0,33-0,35	1 spot jaune canari à 0,52-0,53	1 spot jaune canari à 0,56-0,57	1 spot jaune canari à 0,95-0,96 presqu'au front
artrazine	1 spot jaune canari mais avec traînées jusqu'au départ si migration insuff. à 0,14-0,19	1 spot jaune canari à 0,24-0,27 sans traînée	1 spot jaune canari à 0,65-0,66 sans traînée	1 spot jaune canari à 0,96-0,98 presque au front

TABLEAU 19

CHROMATOGRAPHIES CIRCULAIRES SUR PAPIER (suite)

	Butanol-Ethanol eau	Butanol-Ethanol ammoniacal	Citrate ammoniacal	Phénol
nrysoïne	1 spot jaune brun à 0,61-0,62	2 spots jaune brun : 1:très net à 0,50-0,53 2:à peine discernable vers 0,30-0,32 (moins de 20%)	1 spot jaune à 0,43-0,44	1 spot jaune brun à 0,90-0,92
.quinoléine	1 spot jaune citron avec traînées jusqu'au départ, à 0,30-0,32	2 spots jaune citron : 1: 0,28-0,33 (env. 25%) 2: 0,43-0,46 (env. 75%)	3 spots jaune citron : 1: env. 0,13 (env. 40%) 2:env. 0,25 (env. 20%) 3:env. 0,46 (env. 40%)	1 spot jaune citron presqu'au front.
ndigotine	1 seul spot à 0,23-0,25 bleu, mais avec fortes traînées	1 spot bleu à 0,30-0,34	1 spot bleu avec traînées jusqu'a l'origine, à 0,26	1 spot bleu à 0,97-0,98 (front)
leu patenté	1 spot bleu turquoise à 0,70-0,71	1 spot bleu turquoise à 0,61-0,63	1 spot bleu turquoise au front	série de taches diffuses dont 2 spots ± nets (turquoise) -0,36-0,42(80%) -0,90-0,92(20%)
leu solanth.	non migrable	non migrable	non migrable	non migrable
oir brillant	1 spot bleu gris diffus de 0 à 0,22 + 1 spot jaune très faible vers 0,38-0,40	1 spot bleu gris diffus de 0 à 0,22 + 1 spot jaune très faible vers 0,53-0,54	1 spot net bleu gris à 0,33-0,36 avec légères traînées vers l'origine	1 spot bleu gris à 0,94-0,95

TABLEAU 20

CHROMATOGRAPHIES CIRCULAIRES SUR PAPIER (suite)

Colorants non autorisés	Butanol-Ethanol eau	Butanol-Ethanol ammoniacal	Citrate ammoniacal	Phénol
r.xylidine ≠ 1	1 spot orangé à 0,78 + faible spot rose à 0,36	2 spots : 1:orangé à 0,81 (envir.75%) 2:rose à 0,52 (envir.25%)	2 spots : 1:rose à 0,23 (envir.25%) 2:orangé à 0,13 (env. 75%)	2 spots : 1:rose à 0,94(env. 25%) 2:orangé rose à 0,85 (env.75%)
onceau 2R ≠ 1	1 spot rose orangé à 0,42	2 spots : 1:rouge orangé à 0,55 (env. 70%) 2:rose à 0,24 (env.30%)	2 spots : 1:rose à 0,47 (env. 25%) 2: rose vif à 0,24 (env. 70%)	1 spot rose vif à 0,95
romotrope F4B ≠ 2	id. Azorubine	1 spot rose violacé, mais à 0,54	1 spot violet rose à 0,33	1 spot rose violacé à 0,87-0,90
onceau 6R ≠ 4	spot non complétement parti du départ, env.0,08 lie de vin.	1 spot moins violet que l'Amaranthe à 0,12	1 spot moins violet que l'Amaranthe à 0,77-0,79	1 spot au front,plus rouge que l'Amaranthe
ouge cerise ≠ 4	1 spot rose à 0,44	1 spot rouge rosé à 0,59	1 spot rose à 0,45	1 spot rose vif à 0,93
osine ≠ 5	grande tache rose bonbon ± orangé diffuse de 0,80 à 1	2 spots : 1: rose à 0,63 (70% env) 2:orangé à 0,57 (30% env)	1 spot orangé ± rose à 0,22	1 spot rose orangé à 0,92
odéosine ≠ 5	1 grande tache rose bonbon diffuse de 0,6 à 1 + 1 spot orangé à 0,36	2 spots : 1:rose bonbon à 0,70(70%env) 2:orangé à 0,63 (30% env.)	tache diffuse de 0 à 0,30 rose bonbon ± orangée par endroits	2 spots : 1:orangé à 0,89 2:rose bonbon à 0,85
range GGN ≠ 7	1 spot orangé à 0,28-0,33	1 spot orangé à 0,50-0,51	1 spot orangé à 0,53	1 spot orangé à 0,96
criflavine	1 spot jaune fluorescent vif à 0,48 et légère trainée jaune jusqu'au départ	2 spots et faible trainée peu longue 1:0,64 jaune très vif 2:0,54 id.	1 spot jaune ± brun à 0,07 n'ayant pas compl. quitté départ	1 spot jaune fluorescent à 0,09 n'ayant pas compl. quitté départ.

TABLEAU 21

CHROMATOGRAPHIES CIRCULAIRES SUR PAPIER (suite)

	Butanol-Ethanol-eau	Butanol-Ethanol ammoniacal	Citrate ammoniacal	Phenol
uorescéine	1 spot jaune fluorescent très vif à 0,30 et trainée en avant jusqu'au front où l'on note un spot jaune net	1 spot jaune fluorescent très vif à 0,51	1 spot jaune fluorescent très vif à 0,66	1 spot jaune à 0,75
une naphtol	1 spot jaune canari à 0,45-0,46	1 spot jaune canari à 0,56	1 spot jaune à 0,55-0,57	1 spot jaune canari à 0,93
.picrique	1 spot jaune pâle à 0,74	1 spot jaune pâle à 0,78	1 spot jaune pâle à 0,70	1 spot jaune pâle à 0,93
ramine	1 spot jaune canari vif à 0,79-0,81 + trainée jaune jusqu'au front	1 spot jaune canari vif au front + faible trainée peu longue	tache jaune pâle diffuse de 0 à 0,40	1 spot jaune canari vif n'ayant pas migré.
eu à l'eau	1 spot bleu pâle à 0,69 1:spot + soutenu à 0,36 + trainée jusqu'au départ.	2 spots nets bleus 1: à 0,64 2: à 0,53 + nombreux spots mal définis jusqu'au départ	1 spot bleu très pâle à 0,78	1 spot bleu à 0,93 et nombreuses taches diffuses jusqu'au départ
eu méthylène	1 spot bleu à 0,50 + trainées turquoise jusqu'au départ	1 spot bleu à 0,55 avec petite trainée en avant et nombreux spots mal définis jusqu'au départ.	1 spot bleu à 0,06 n'ayant pas complt quitté le départ.	tache bleue non migrée
rt lissamine	1 spot vert émeraude à 0,41	1 spot vert émeraude à 0,59	1 spot vert émeraude à 0,91	1 spot vert émeraude à 0,96(front)

TABLEAU 21 bis

CHROMATOGRAPHIES CIRCULAIRES SUR PAPIER (suite)

	Butanol-Ethanol-Eau	Butanol-Ethanol ammoniacal	Citrate ammoniacal	Phénol
olet 6B	1 spot bleu violacé pâle à 0,75 + trace bleuté au front	1 spot bleu sale pâle à 0,81	1 spot bleu sale à 0,81	Nombreux spots bleu pâle indistincts à 0,72-0,47-0,25 jusqu'au départ.
chsine	Nombreux spots mauve violacé mal différenciés à 0,79-0,54-0,35-0,18 jusqu'au départ.	Nombreux spots mauve violacé mal différenciés vers 0,44-0,41-0,25 jusqu'au départ	1 spot mauve violacé au front	1 spot mauve au front.

CHAPITRE IV

ESSAIS D'AFFINITES TINCTORIALES

A) GENERALITES

Depuis longtemps déjà d'assez nombreux auteurs ont utilisé les propriétés tinctoriales des colorants afin d'isoler ceux-ci des divers milieux où ils se trouvent : c'est la méthode "au mouchet de laine ou de soie" qui a été longtemps classique dans la recherche des colorants artificiels (19)(20)(60)(88) dans les matières alimentaires.

J.L. KIGER, aux travaux duquel nous avions déjà collaboré à l'époque, a indiqué (39) comment on peut identifier la nature d'une fibre textile en recourant à l'emploi de "réactifs polycolorants" d'une utilisation commode. Il a donné une table polychrome (dont un exemplaire est joint ici en Hors Texte) obtenue avec divers de ces réactifs sur les fibres courantes associées en "rubans polyfibres", qui permet de les identifier.

Nous avons pensé que la réciproque pouvait être vraie etque l'emploi de ces rubans polyfibres (actuellement normalisés dans le commerce textile) permettrait d'isoler et de caractériser plus facilement des colorants alimentaires ou pharmaceutiques.

Nous avons mis au moint le procédé suivant.

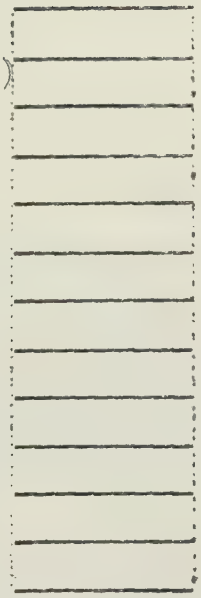
B) METHODE GENERALE DE RECHERCHES

Technique :

1) Matériel et réactifs

a - Découper des bandelettes d'un centimètre (soit environ 0,5 g) de largeur dans des rubans polyfibres présentant simultanément la gamme successive de fibres suivante :

Coton
Acetate de cellulose (Rhodia)
Soie
Coton mercerisé
Rilsan
Laine
Viscose
Nylon
Tergal
Crylor H
Crylor S
Coton



La nature de ces fibres est la suivante :

- fibres azotées (-d'origine naturelle animale : laine, soie
  (-d'origine synthétique : Nylon, Rilsan.

- fibres cellulosiques (-d'origine naturelle : coton, coton mercerisé.
  (-d'origine artificielle : Viscose, Acétate, et Triacétate

- fibres synthétiques spéciales (-Tergal (téréphtalique)
  (-Crylor (acrylique) S et H

Ainsi, en une seule opération, onze essais d'affinités tinctoriales peuvent être pratiqués simultanément.

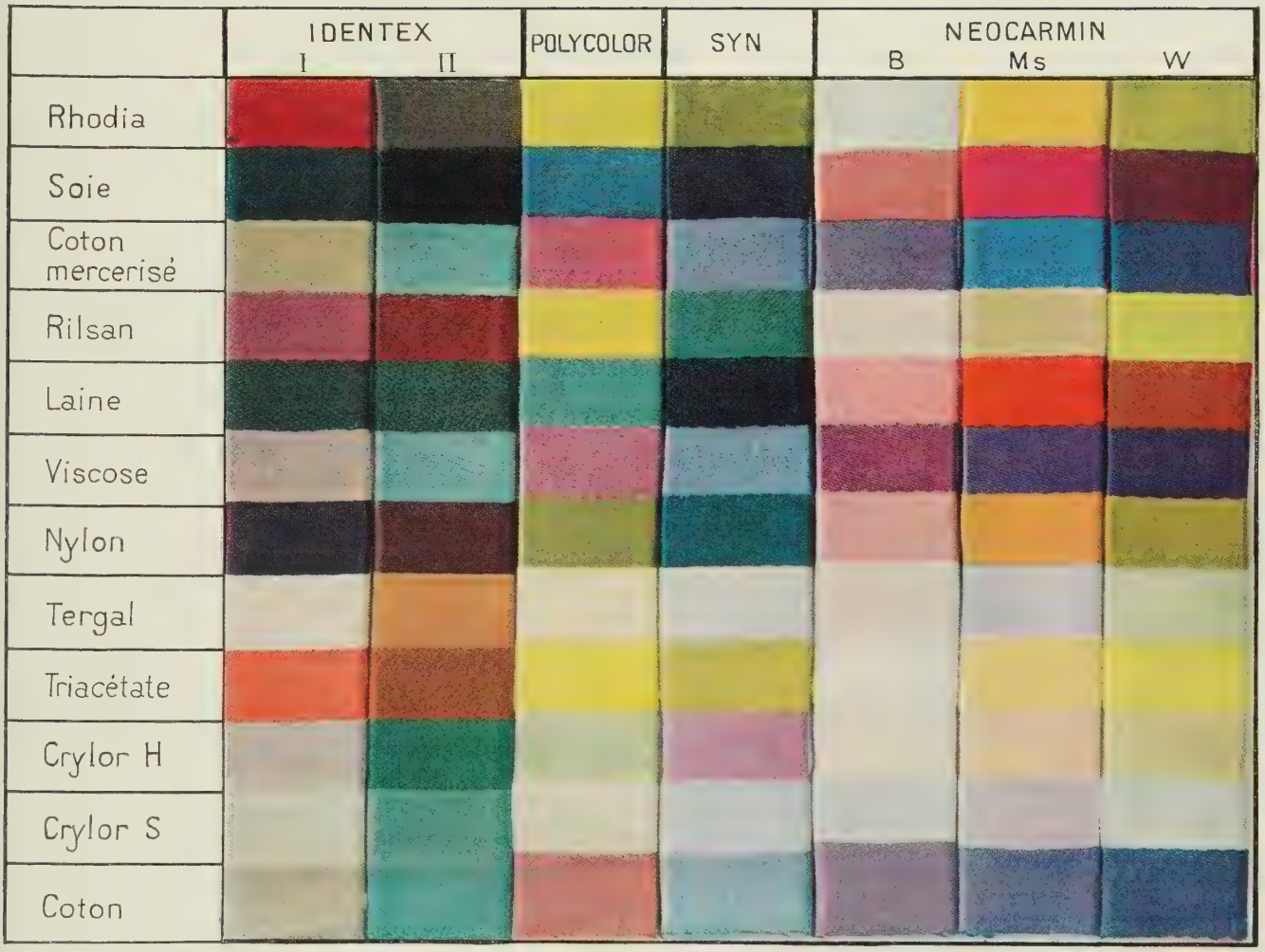
b- Solution de colorant à examiner à 1p.1000 dans l'eau distillée ;

c- Solution d'acide sulfurique dilué au demi dans l'eau distillée (V/V).

2) Mode opératoire

Opérer selon deux processus :

a - Essai en bain neutre : introduire 35 ml de solution dans un tube à essais de 50 ml avec un grand agitateur de verre et une bandelette de ruban polyfibres (découpée par ciseau à cranter pour éviter l'effilochage ultérieur). Le rapport du bain est de 1 : 70. Porter au bain marie bouillant pendant une heure, en agitant de temps en temps. Puis



EXEMPLE D'ESSAIS D'IDENTIFICATION

de la nature des fibres textiles sur des bandes de rubans polyfibres par l'emploi de réactifs polycolorants.

retirer le ruban du bain, le rincer abondamment à l'eau et le sécher entre deux feuilles de papier filtre. On observe alors les diverses affinités, tant en intensité qu'en nuances obtenues.

b - Essai en bain sulfurique : Le mode opératoire est le même, mais avec les doses suivantes :

- 35 ml de solution à 1 p. 1000
- 6 ml d'acide sulfurique au 1/2 (V/V)
- 4 g de sulfate de sodium anhydre

Ceci correspond aux bains de teinture industrielle courants à 3% d'acide sulfurique et 10% de sulfate de sodium anhydre, spécialement étudiés pour obtenir la meilleure affinité dans la majorité des cas des colorants acides.

Le rapport du bain est, dans ce dernier cas, "un peu plus long" qu'en a, soit de 1 : 82.

Résultats

Les résultats présentent l'avantage d'être rapides et nets : les divers colorants autorisés montent très différemment sur les fibres variées de l'essai; ainsi dans le cas d'une même classe de colorants (azoïques rouges, par exemple) l'intensité ou la nuance des colorations obtenues permettent leur distinction. Précisons que les essais que nous avons pratiqués sur des échantillons d'un même colorant d'origines très diverses nous ont toujours donné des résultats exactement identiques. Ils sont groupés dans les tableaux 22 à 25.

Conclusions

- En milieu sulfurique la montée des colorants est meilleure, très nette et importante, alors qu'en milieu neutre on n'observe qu'une montée discrète et des tons moins différenciés. Cependant, pour deux colorants rouges (l'érythrosine et l'alizarine) le phénomène est inversé, la montée est meilleure en milieu neutre. Pour l'alizarine il est particulièrement intéressant de noter que les montées en milieu neutre ou sulfurique, importantes toutes deux, conduisent à des colorations des fibres azotées nettement différentes : jaunes ou orangées en milieu acide, mauve à marron en milieu neutre.

- La montée est toujours meilleure et plus importante sur les fibres azotées, notamment sur les fibres naturelles animales : laine et soie. Pour le Nylon, elle est assez bonne et presque toujours équivalente à celle observée sur les deux fibres précédentes. Mais pour le Rilsan

(bien qu'également de nature polyamidique), l'affinité est presque toujours moins bonne.

- Pour les fibres cellulosiques, c'est le coton qui présente généralement les meilleures affinités, quand il en a, mais toujours nettement plus faibles que pour les fibres azotées. Le coton mercerisé est toujours plus coloré, ce qui est normal, étant donné son traitement spécial de surface. La viscose possède une affinité intéressante pour certains colorants seulement : chrysoïne et alizarine en milieu acide, érythrosine en milieu neutre. Pour l'acétate de cellulose, il en est à peu près de même que pour la précédente. Quant au triacétate de cellulose, son affinité est quasi-nulle, seule une très légère montée étant observée avec la chrysoïne et l'alizarine.

- L'affinité des fibres synthétiques non polyamidiques est extrêmement faible dans le cas des colorants autorisés.

- pour le Tergal : à peine perceptible en milieu acide pour l'érythrosine, l'alizarine, le bleu patenté, le noir brillant et, en milieu neutre, pour les mêmes, à l'exception de l'alizarine.

- pour le Crylor : seul le Crylor H présente une très légère affinité pour quelques colorants, mais sans particularité digne d'être signalée.

Les tableaux récapitulatifs des pages suivantes résument les résultats concordants que nous avons obtenus sur des colorants de diverses origines par les modes opératoires exposés ci-dessus.

C) METHODE D'ESSAIS A DOSES REDUITES

Généralités

Cependant un point particulier a retenu notre attention : les essais d'affinités tinctoriales sont très intéressants pour l'identification des colorants en nature, mais ils ne correspondent pas aux doses de colorants pouvant être pratiquement extraites des préparations pharmaceutiques.

En effet, les doses généralement utilisées dans ces préparations sont de l'ordre de :

- 0,2 à 1 mg par comprimé ou par suppositoire
- 0,5 à 1 mg par comprimé dragéifié
- 0,2 à 3 mg par 10 g de sirop et solutions diverses
- 5 à 10 mg par 10 g de granulés.

Or on ne dispose généralement pas de façon pratique d'une prise d'essai permettant de libérer de façon commode plus de 1 à 2 mg de colorant. Nous avons donc pensé qu'il serait intéressant de voir si un essai identique à celui des affinités tinctoriales présentées est applicable à des quantités réduites de colorant. Nous proposons donc la méthode suivante :

Mode opératoire

Opérer selon deux processus :

1º - Essai en bain sulfurique : dans un tube à essais de 50 ml introduire successivement :

- 2,4 ml d'acide sulfurique au 1/4 (v/v)
- 2 g de sulfate de sodium anhydre
- 16 ml d'eau distillée

porter quelques instants au bain marie jusqu'à dissolution du sulfate de sodium.

Ajouter alors 1 ml de solution étalon de colorant à 1 p.1000 et mélanger. Introduire la bande de ruban polyfibre et procéder à l'essai tinctorial comme il a déjà été dit plus haut.

Cet essai correspond à traiter 1 mg de colorant dans un bain qui est sensiblement à 3% d'acide sulfurique et 10% de sulfate de sodium.

2º - Essai en bain neutre : En règle générale, les divers colorants montent mal en bain neutre, mais nous avons observé qu'en ajoutant 10% de sulfate de sodium anhydre la montée est favorisée. Nous avons opéré sur 1 ml de solution étalon (soit 1 mg de colorant) dans 20 ml de bain neutre additionné de 10% de sulfate de sodium anhydre, alors que dans les essais précédents sur 35 mg de colorant nous n'avions pas ajouté de sulfate de sodium.

Résultats

Les résultats sont consignés dans les tableaux 26 à 31.

Ce procédé permet donc de séparer un colorant de son milieu. Il est à même de permettre l'isolement préalable des colorants des préparations pharmaceutiques complexes. Dans le cas de mélanges de colorants, un essai témoin avec un mélange connu des colorants annoncés permet de comparer les

nuances obtenues.

Les tableaux 23 à 31 résument les résultats que nous avons obtenus dans ces essais d'affinités tinctoriales multiples avec les divers colorants synthétiques autorisés actuellement en France et les colorants voisins. Etant donné l'impossibilité de reproduire les nuances et les tons obtenus, nous avons divisé nos résultats en deux séries :

- d'abord l'intensité de montée, dont l'importance est indiquée par les signes conventionnels suivants, par ordre d'importance décroissante :

+++ signifie : une montée remarquable et importante,

++ correspond à une bonne montée nette,

+ équivaut à une montée assez bonne, mais faible

± signifie que le produit monte peu, mais de façon cependant visible,

± indique que le colorant monte très peu, de façon à peine perceptible.

- ensuite les nuances de teintures des fibres, dont les différences sont le plus souvent fort nettes.

Les numéros portés entre parenthèses dans la première colonne des tableaux sont ceux de référence des colorants dans la présente étude.

Nous indiquons successivement les résultats obtenus :

- avec 35 mg de colorant	en bain neutre	: Tableaux 22 et 23
	en bain acide	: Tableaux 24 et 25
- avec 1 mg de colorant	en bain acide	: Tableaux 26 à 29
	en bain neutre + sulfate de sodium	: Tableaux 30 et 31

Essais sur 35 mg de Colorant

TABLEAU 22

INTENSITE DE MONTEE SUR LES FIBRES EN MILIEU NEUTRE

	fibres cellulosiques :					fibres azotées:					
	Coton	Coton mercé.	Vis-cose	Acé-tate	Tria-cétate	Laine	Soie	Ny-lon	Ril-san	Ter-gal	Cry-lor
Ecarlate (1)	±	±				+	±	±			
Azorubine (2)	+	+	+			++	+	+			
Coccine (3)						+					
Amaranthe (4)	±	±	±			+	±				
Erythrosine (5)	+	+	+	±		++	++	+	±	±	±
Alizarine (6)	±	±	±	±	±	++	+	+	±		±
Jaune Orangé (7)						+	±	±			
Jaune solide (8)						+	±				
Tartrazine (9)						+					
Chrysoïne (10)	±	±	±			+	+	+	+		
J. quinoléine (11)	±	±	±			+	+	+			
Indigotine (12)	±	±	±			+	±	±	±		
Bleu patenté (13)	±	±	±			++	++	+	±	±	±
Noir brillant (15)	±	±	±			±		±		±	

Essais sur 35 mg de colorant

TABLEAU 23
NUANCES DE TEINTURE SUR LES FIBRES
en MILIEU NEUTRE

	Coton	Coton mercé.	Viscose	Acétate	Triacétate	Laine	Soie	Nylon	Rilsan	Tergal	Crylor
1)	rose très pâle	rose très pâle				brique pâle	rose jaune très pâle	brique très pâle			
2)	rose	rose	rose			rouge rose	rose	rose			
3)						rose ± jaune					
4)	rose très pâle	rose très pâle	rose très pâle			vieux rose	rose très pâle				
5)	rose vif	rose vif	rose vif	rose très pâle		rouge rosé	rose vif	rose vif	rose pâle	rose pâle	rose pâle
6)	rose pâle	rose pâle	rose pâle	crème pâle	crème pâle	marron foncé	mauve	marron clair	marron très clair		rose très pâle
7)						orangé pâle	orangé très pâle	orangé très pâle			
8)						jaune	jaune très pâle				
9)						jaune					
10)	jaune très pâle	jaune très pâle	jaune pâle			rouille clair	jaune	jaune	jaune		
11)	jaune pâle	jaune pâle	jaune pâle			jaune	jaune	jaune			
12)	bleu très pâle	bleu très pâle	bleu très pâle			bleu vert	bleu vert pâle	bleu vert	bleu vert pâle		
13)	bleu vert très pâle	bleu vert très pâle	bleu vert très pâle			bleu vert foncé	bleu vert soutenu	bleu vert	bleu vert très pâle	bleu vert très pâle	bleu vert très pâle
15)	gris bleu pâle	gris bleu pâle	gris bleu très pâle			gris bleu pâle		gris sale très pâle		gris sale très pâle	

Essais sur 35 mg de colorant

TABLEAU 24

INTENSITE DE MONTEE SUR LES FIBRES EN MILIEU ACIDE

	Coton	Coton mercé.	Viscose	Acétate	Triacétate	Laine	Soie	Nylon	Rilsan	Tergal	Crylor
1)	±	±				++	++	++	+		
2)	+	+	+	±		++	++	++	+		±
3)	±	±	±			++	++	++	±		
4)	+	+				++	++	++	+		
5)	±	±				±	+	+	±	±	
6)	±	±	±	+	±	+	+	+	+	±	±
7)	±	±	±			++	++	++	+		
8)						++	++	++	+		
9)	+	+	+			++	++	++	+		
10)	+	+	±	++	±	++	++	++	+		±
11)	+	+	+			+	++	+	+		
12)	+	+	++			+++	++	++	+		
13)	±	±	±			++	++	±		±	
15)	++	++	+	±		+++	+++	+++	±	±	±

TABLEAU 25

NUANCES DE TEINTURE DES FIBRES EN MILIEU ACIDE

	Coton	Coton mercé.	Viscose	Acétate	Triacétate	Laine	Soie	Nylon	Rilsan	Tergal	Crylor
(1)	rose orangé très pâle	rose orangé très pâle				rouge ± orangé	orangé ± rouge	orangé rouge	orangé		
(2)	rose soutenu	rose soutenu	rose vif	rose très faible		rouge grenat foncé	rouge écarlate vif	rouge écarlate foncé	rose ± rouge		rose très faible
(3)	rose très pâle	rose très pâle	rose très pâle			rouge	orangé	écarlate	rose pâle		
(4)	mauve	mauve				bordeaux foncé	rouge écarlate ±bleu	rouge écarlate	rose		
(5)	rose très pâle	rose très pâle				orangé jaune pâle	rose	rose orangé	rose orangé pâle	rose très pâle	
(6)	rose orangé pâle	rose orangé pâle	jaune pâle	jaune	jaune très faible	orangé marron	orangé rouge	jaune d'or	jaune d'or	± rose	± jaune
(7)	orangé pâle	orangé pâle	orangé pâle			orangé ±rouge	orangé	orangé	orangé clair		
(8)						jaune ±brun	jaune	jaune ±brun	jaune pâle		
(9)	jaune faible	jaune faible	jaune			jaune ±brun	jaune très vif	jaune ±brun clair	jaune pâle		
(10)	orangé ±jaune pâle	orangé ±jaune pâle	jaune très pâle	jaune vif	jaune très pâle	rouille	orangé vif	orangé ±brun	jaune ±orangé		jaune très pâle
(11)	jaune vif	jaune vif	jaune vif			jaune ±brun	jaune vif	jaune ±vert	jaune		
(12)	bleu ciel	bleu ciel	bleu ciel vif			marine foncé	bleu foncé	bleu assez foncé	bleu pâle		
(13)	vert bleu très pâle	vert bleu très pâle	vert bleu très pâle			bleu turquoise	bleu turquoise	bleu turquoise très pâle		vert bleu très pâle	
(15)	gris bleu	gris bleu soutenu	gris bleu	gris très clair		noir	noir	noir	gris jaune pâle	gris très faible	gris très faible

sais sur 1 mg de colorant

TABLEAU 26

INTENSITE DE MONTEE SUR LES FIBRES EN MILIEU ACIDE

	Coton	Coton mercé.	Viscose	Acétate	Triacétate	Laine	Soie	Nylon	Rilsan	Tergal	Crylor
(1)						++	++	++	+		
(2)	+	+	+			++	++	++	++		±
(3)						++	++	++			
(4)	+	+	+			++	++	++	+		
(5)						±	±	±	±		
(6)						+	±	+	++		
(7)						++	+	+	+		
(8)						++	+	+	+		
(9)						++	+	+	±		
10)	±	±	±			++	+	+	+		
11)	+	+	+			++	+	+	+		
12)	±	±	±			++	+	+	±		
13)						++	++	±			
15)	+	+	+			++	++	+			

Essais sur 1 mg de colorant

TABLEAU 27

NUANCES DE TEINTURE DES FIBRES
en MILIEU ACIDE

	Coton	Coton mercerisé	Viscose	Acétate	Triacétate	Laine	Soie	Nylon	Rilsan	Tergal	Crylor
(1)						orangé vif	orangé vif	orangé vif	orangé faible		
(2)	rose pâle	rose pâle	rose pâle			écarlate vif	écarlate vif	écarlate vif	écarlate		rose très pâle
(3)						rouge orangé	rose orangé vif	rose orangé vif			
(4)	rose pâle	rose pâle	rose pâle			écarlate vif	rose vif	rose vif	rose pâle		
(5)						orangé rose pâle	rose pâle	rose pâle	rose pâle		
(6)						jaune	orangé pâle	jaune d'or vif	jaune d'or vif		
(7)						orangé vif	orangé	orangé	orangé		
(8)						jaune	jaune pâle	jaune pâle	jaune pâle		
(9)						jaune vif	jaune	jaune	jaune pâle		
(10)	jaune très pâle	jaune très pâle	jaune très pâle			jaune d'or	jaune vif	jaune vif	jaune vif		
(11)	jaune pâle	jaune pâle	jaune pâle			jaune vif	jaune	jaune	jaune		
(12)	bleu pâle	bleu pâle	bleu pâle			bleu	bleu pâle	bleu pâle	bleu très pâle		
(13)						vert émeraude	vert émeraude	vert pâle			
(15)	bleu gris	bleu gris	bleu gris soutenu			noir	bleu foncé	gris noir	sale		

Essais sur 1 mg de colorants non autorisés

TABLEAU 28

INTENSITE DE MONTEE SUR LES FIBRES en MILIEU ACIDE

	Coton	Coton mercer.	Viscose	Acétate	Triacétate	Laine	Soie	Nylon	Rilsan	Tergal	Crylor
r.xylidine ≠ 1	±	±	±	±		++	++	++	+		±
onceau 2R	±	±	+			++	++	++	+		
hromotrope ≠ 2	exactement identique à 2										
onceau 6R ≠ 4						++	+	+			
ouge cerise ≠ 4	+	+	+			++	+	++	+		
odéosine	exactement identique à 5										
osine ≠ 5	+	+				++	++	+	±		
range GGL ≠ 7						++	+	+	+		
criflavine	+	+	+	+		++	++	++	±		++
luorescéine						+	+	+	±		±
aune naphtol						++	+	++	++		
c. picrique				+	±	++	+	++	++	±	
uramine	aucune montée										
leu à l'eau	++	++	+			+++	+++	++	+	+	+
leu de méthylène	±	±	±	+		+	+	±			+
ert lissamine						++	++	±			
ert laine S						++	++	+			
iolet acide						++	++	±			
uchsine						++	+	+			

TABLEAU 29

NUANCES DE TEINTURE DES FIBRES EN MILIEU ACIDE

	Coton	Coton mercer.	Viscose	Acétate	Triacétate	Laine	Soie	Nylon	Rilsan	Tergal	Crylor
≠ 1	orange pâle	orange pâle	orange pâle	orange t. pâle		orange vif	orange vif	orange vif	orange		orange très pâle
≠ 1	rose pâle	rose pâle	rose			rouge orangé	rose orangé	orangé	orangé pâle		
≠ 2	exactement comparable à 2										
≠ 4						écarlate vif	rose pâle	rose pâle			
≠ 4	rose pâle	rose pâle	rose pâle			écarlate vif	rose vif	écarlate vif	rose vif		
≠ 5	rose pâle	rose pâle	rose pâle			rose vif	rose vif	rose très pâle			
≠5	rose pâle	rose pâle	rose pâle			orangé	rose orangé	orangé	orangé pâle		
≠7						orangé vif	orangé	orangé	orangé		
Acriflavine	jaune citron	jaune citron	jaune vif	jaune citron		jaune d'or	jaune	jaune	jaune très pâle		jaune vif
Fluorescéine						jaune pâle	jaune pâle	jaune citron	jaune citron t.pâle		jaune très pâle
J.naphtol						jaune citron	jaune citron	jaune citron	jaune citron		
Ac.picrique				jaune	jaune pâle	jaune	jaune	jaune	jaune	jaune t.pâle	
Auramine	Rien partout										
Bleu à l'eau	bleu	bleu	bleu ciel			bleu foncé	bleu roi	bleu	bleu pâle	bleu pâle	bleu pâle
Bl.méth.	bleu pâle	bleu ciel	bleu ciel	bleu ciel		bleu	bleu turq.	bleu gris			bleu turq.
Vert.lis.						vert émer.	vert émer.	vert t.pâle			
Vert laine						vert bleuté	vert bleu	vert pâle			
Violet acide						bleu	bleu	bleu t.pâle			
Fuchsine						mauve vif	mauve pâle	mauve pâle			

Essais sur 1 mg de colorants non autorisés

TABLEAU 30

INTENSITES DE MONTEE SUR LES FIBRES EN MILIEU NEUTRE + 10% SULFATE DE SODIUM

	Coton	Coton mercé	Viscose	Acétate	Triacétate	Laine	Soie	Nylon	Rilsan	Tergal	Crylor
range xyl. ≠ 1	±	±	+	±		++	++	++	++		±
onceau 2R ≠ 1	+	+	+			+	+	+			
aromotrope ≠ 2 t Azorubine (2)	±	±	+			++	++	++	±		
maranthe (4)	+	+	++			+	±	±			
onceau 6R ≠ 4			±			±					
.cerise ≠ 4	±	±	+			++	++	++	±		
odéosine ≠ 5	±	±	+			+	+	±			
osine ≠ 5	±	±	+			++	++	+	±		
rangé 7 et ≠ 7	±	±	±			+	±	±			
criflavine	±	±	+	+	±	++	+++	+	±		++
luorescéine						±					
. naphtol						++	+	++	+		
c.picrique				+	±	+	+	+	+		±
uramine	±	±	±	++		++	+++	+	±		++
leu à l'eau	+	+	+			+	++	±		±	
leu méthyl.	±	±	±	+	±	++	++	+	±	±	++
ert lissamine						+	++				
ert laine S						++	++	+			
iolet acide	±	±				++	+++	+			
uchsine						+	+	±			

TABLEAU 31

NUANCES DE TEINTURE DES FIBRES EN MILIEU NEUTRE + SULFATE DE SODIUM

	Coton	Coton merce.	Vis-cose	Acé-tate	Tria-cétate	Laine	Soie	Nylon	Rilsan	Ter-gal	Cry-lor
l	rose orangé	rose orangé	rose	orangé pâle		orangé vif	orangé vif	orangé vif	orangé vif		orangé t.pâle
I	rose	rose	rose			rose orangé	rose	rose + orangé			
et ≠2	rose pâle	rose pâle	rose			rouge rose	rose	rouge rosé	rose t.pâle		
4	rose	rose	rose vif			rosé	rose pâle	rose t.pâle			
4			rose très faible			rose très faible					
4	rose pâle	rose pâle	rose			rose+ orangé	rose	rose + orangé	rose orangé t.pâle		
5	rose pâle	rose pâle	rose			rose	rose	rose t.pâle			
5	rose t.pâle	rose t.pâle	rose pâle			orangé	rose vif	orangé jaune	orangé pâle		
et ≠	orangé t.pâle	orangé t.pâle	orangé			orangé	orangé pâle	orangé			
ifla-ne	jaune pâle	jaune pâle	jaune	jaune	jaune t.pâle	jaune	jaune vif	jaune	jaune pâle		jaune vif
oresc.						jaune pâle					
aphtol						jaune vif	jaune vif	jaune	jaune		
picriq				jaune	jaune t.pâle	jaune	jaune	jaune	jaune		jaune t.pâle
amine	jaune pâle	jaune pâle	jaune pâle	jaune vif		jaune vif	jaune vif	jaune pâle	jaune t.pâle		jaune vif
u à au	bleu pâle	bleu pâle	bleu pâle			bleu pâle	bleu vif	bleu t.pâle		bleu t.pâle	
u mé-ylène	bleu ciel	bleu ciel	bleu ciel	bleu roi	bleu pâle	bleu vert	bleu vif	bleu gris	bleu t.pâle	bleu t.pâle	bleu vif
issam.						vert pâle	vert émer.				
aine						bleu turq.	bleu turq.	bleu ciel			
olet ac	bleu t.pâle	bleu t.pâle	bleu t.pâle			bleu	bleu vif	bleu pâle			
chsine						mauve	rose	mauve pâle			

On constate que les essais pratiqués sur des prises réduites de 1 mg de colorant donnent des résultats identiques à ceux pratiqués sur 35 mg, mais avec des teintes plus faibles, parfois mieux distinguables, car les différences de nuances sont plus accusées; mais il faut alors opérer toujours, lorsqu'on est en bain neutre, en additionnant 10% de sulfate de sodium au milieu, ce qui améliore et régularise la montée du colorant.

Les tableaux précédants permettent une bonne identification des divers colorants, soit par les nuances, soit par les affinités tinctoriales propres de chaque colorant pour les différentes fibres. Seul le chromotrope F4B (≠2) donne des résultats identiques à l'azorubine (2), tant en milieu acide qu'en milieu neutre additionné de sulfate de sodium. Pour tous les autres colorants essayés, on note des différences plus ou moins nettes selon les fibres sur lesquelles ont lieu les montées. De toute manière, nos essais pratiqués sur des échantillons de différentes origines d'un même colorant nous ont toujours donné des résultats exactement identiques, les différences de concentration de chaque échantillon commercial n'étant pas suffisantes pour entraîner même une variation de nuance dans les résultats.

\+
\+ \+

D) CAS PARTICULIER

Nous avons voulu compléter cette étude par un essai tinctorial particulier, en essayant un mélange vert obtenu par mélange de deux colorants complémentaires, jaune et bleu (tartrazine + bleu patenté), à raison d'1 mg de chacun; nous avons pu constater les montées suivantes :

	Milieu acide		Milieu neutre + SO_4Na_2	
	Intensité	Nuance	Intensité	Nuance
Coton			±	vert pâle
Coton merce.			±	vert pâle
Viscose ...			±	vert jaune
Acétate				
Triacétate				
Laine	++	vert pré clair	++	vert bleu
Soie	++	vert émer.	++	vert émer.
Nylon	++	jaune	+	bleu ciel
Rilsan	±	jaune pâle		
Tergal, Crylor				

Il est curieux de constater que la tartrazine, qui ne monte pas sur les fibres cellulosiques, modifie la nuance donnée sur ces fibres par le bleu patenté en milieu neutre + sulfate de sodium. De toute manière la présence de ce mélange se révèle par les modifications nettes des affinités et des nuances tinctoriales par rapport au vert lissamine ou au vert laine, et notamment par la coloration jaune nette en milieu neutre + sulfate de sodium du Nylon.

CHAPITRE V

ETUDE SPECTROPHOTOMETRIQUE

A - DETERMINATION DES COURBES D'ABSORPTION DANS LE VISIBLE ET L'ULTRA-VIOLET :

Généralités

Etant données leurs propriétés chromophores propres, il est évident qu'une étude convenable des colorants alimentaires et pharmaceutiques ne peut s'envisager sans un examen de leur spectre d'absorption, qui constitue leur véritable "photographie d'identité" par rapport à la "fiche d'identité complète" comportant les autres essais envisagés au cours de cette étude.

Nos examens spectrophotométriques ont porté sur tous les échantillons répertoriés dans la présente étude et ont été effectués dans le visible et dans l'ultra-violet de 215 à 700 millimicrons. Nous avons opéré avec un spectrophotomètre JOBIN et YVON type MAROC 2, en employant la lampe à hydrogène pour les lectures de 215 à 380 millimicrons et la lampe à tungstène pour les longueurs d'onde supérieures. Les lectures ont été effectuées en cuves de quartz de 1 cm convenablement équilibrées.

Mais pour procéder à ces examens, il convient d'abord de fixer un pH pour les solutions examinées, car les colorations varient, comme nous l'avons vu, du moins pour certains, assez fortement avec le pH et leurs propriétés spectrales en sont naturellement plus ou moins modifiées. La littérature offre bien des études spectrophotométriques de colorants mais à des pH arbitraires et variés, le plus souvent différents d'un colorant à l'autre (6)(7)(21)(35)(48)(59). Il nous a semblé qu'il serait raisonnable d'unifier le pH d'examen des colorants alimentaires et pharmacentiques afin de systématiser les analyses de ces produits. Puisqu'ils sont suffisamment solubles dans l'eau aux pH voisins de la neutralité, nous avons choisi un solvant convenablement tamponné permettant de procéder à une dissolution

tion systématique convenable de tous les colorants synthétiques objets de la présente étude : nous avons donc retenu la solution aqueuse d'acétate d'ammonium 0,02 M (soit à 1,5146 g au litre), qui offre un pH d'environ 5,6; tous les colorants que nous avons étudiés sont solubles, à l'exception du bleu solanthrène, pigment insoluble, qui ne sera pas étudié dans ce chapitre.

Mode opératoire

Dans une fiole jaugée d'un litre, introduire une prise d'essai de p mg, exactement pesée, du colorant à étudier; dissoudre dans une quantité suffisante de solution tampon d'acétate d'ammonium 0,02 M et compléter à 1 litre avec cette solution. Diluer au 1/4 dans une fiole jaugée avec la solution d'acétate d'ammonium et procéder à la lecture spectrophotométrique.

La prise d'essai p mg est calculée de telle sorte que les densités optiques lues au maximum d'absorption soient comprises entre 0,35 et 0,70. Nous avons indiqué sur les figures correspondant à chacun des colorants à examiner leur concentration dans la solution diluée servant à la lecture.

Résultats

Nous avons ainsi établi les courbes d'absorption indiquées aux pages suivantes : elles portent en abcisses les longueurs d'onde en millimicrons et en ordonnées les densités optiques correspondantes.

Nous avons constaté qu'un même colorant, quelle que soit son origine commerciale, conduit à des courbes identiques, aux hauteurs de pics près, correspondant aux différentes concentrations. Par souci de clarté des graphiques, nous n'avons reproduit qu'une seule courbe pour chaque colorant. Cependant, à titre d'exemple, nous avons fait figurer page 128 les courbes données par les cinq échantillons d'origines diverses de tartrazine, que nous avions à notre disposition : on voit qu'elles correspondent aux mêmes valeurs de maximums et de minimums.

La spectrophotométrie dans le visible permet, dans certains cas, de mettre en évidence les constituants d'un mélange ou la présence éventuelle d'une impureté colorée dans un produit supposé pur. Tel est, à titre d'exemple, le cas d'une substance colorée verte : nous constatons que pour les verts classiques (vert lissamine et vert laine, pages 139 et 140) les courbes d'absorption dans le visible

présentent un maximum d'absorption dans le visible à 630 millimicrons, avec une courbe en pic assez prononcée. En procédant à la lecture d'une solution colorante verte formée par un mélange de bleu et de jaune (bleu patenté + tartrazine) : nous constatons (page 143) qu'on obtient une courbe caractéristique à deux pics dont les maximums correspondent bien à ceux caractéristiques des colorants composants. La simple lecture spectrophotométrique permet de distinguer si le colorant vert est un vert pur ou un mélange de deux composants complémentaires. Toutefois il y a lieu de remarquer que si cette distinction est possible dans le cas des verts parce que leurs deux composants ont des pics d'absorption assez éloignés, ce n'est pas possible dans le cas de superposition de deux colorants à courbes d'absorption voisines. Pour le mélange de rouge et de noir (écarlate acide + noir brillant) on obtient par exemple la courbe donnée page 142 : il y a sommation des absorptions correspondantes aux deux courbes constituantes:la courbe résultante a un pic plus élevé; elle ne permet pas de déduire avec certitude la présence d'un mélange de deux colorants. Le petit resaut de la courbe descendante vers 600 millimicrons, est à peine perceptible et constitue seulement un indice, qu'il faudra confirmer par d'autres moyens d'investigation, notamment par les essais d'affinités tinctoriales.

B -- DETERMINATION DU $E^{1\%}_{1cm}$ AUX MAXIMUMS ET AUX MINIMUMS D'ABSORPTION

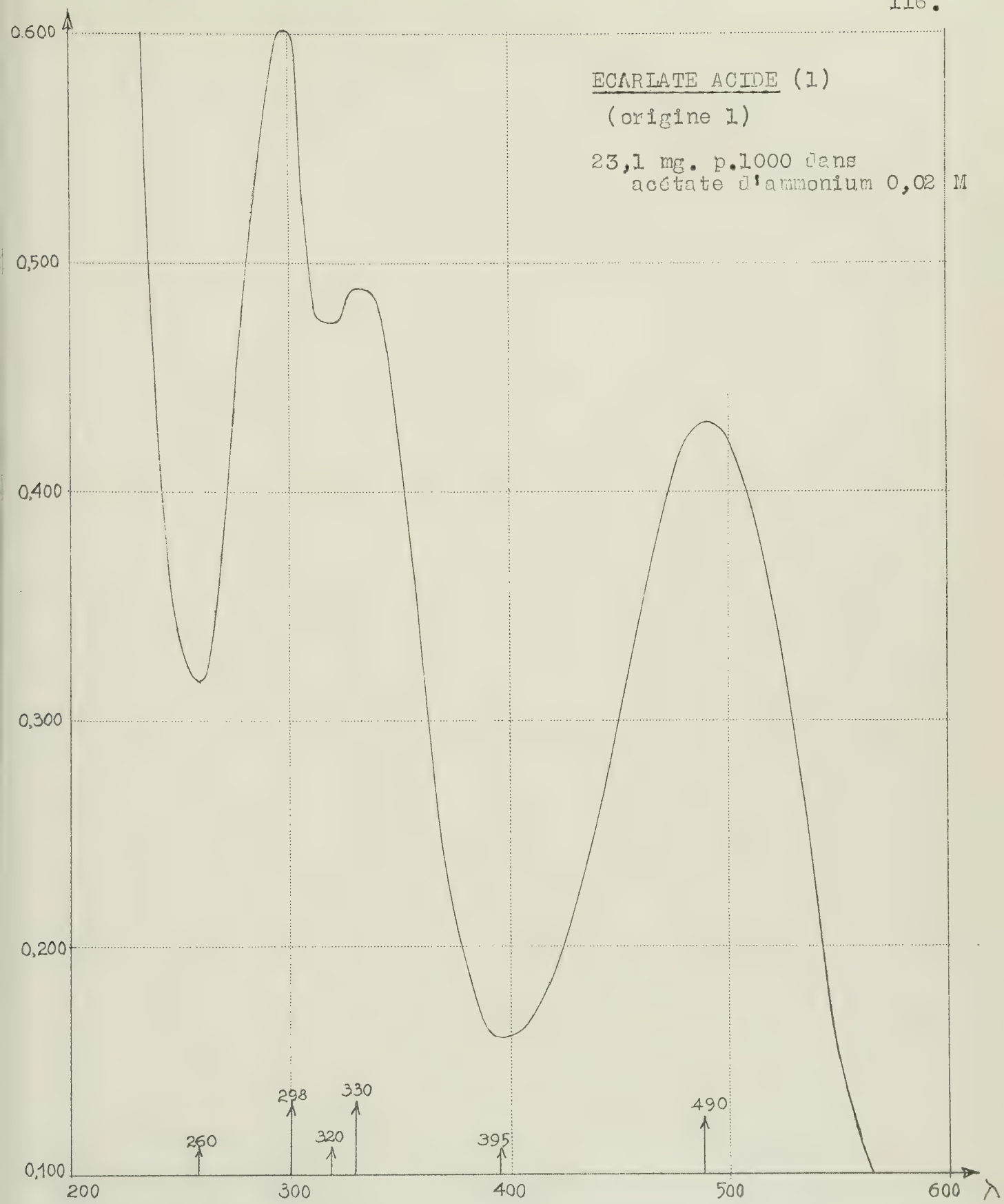
Nous avons procédé à la détermination des valeurs caractéristiques d'absorption, au maximumet au minimum,en procédant à trois lectures successives et à trois dilutions différentes, afin de nous assurer que le colorant répondait bien à la loi de Beer-Lambert dans les valeurs de dilutions indiquées sur les figures correspondantes à chaque colorant. Nos lectures nous l'ont confirmé dans tous les cas.

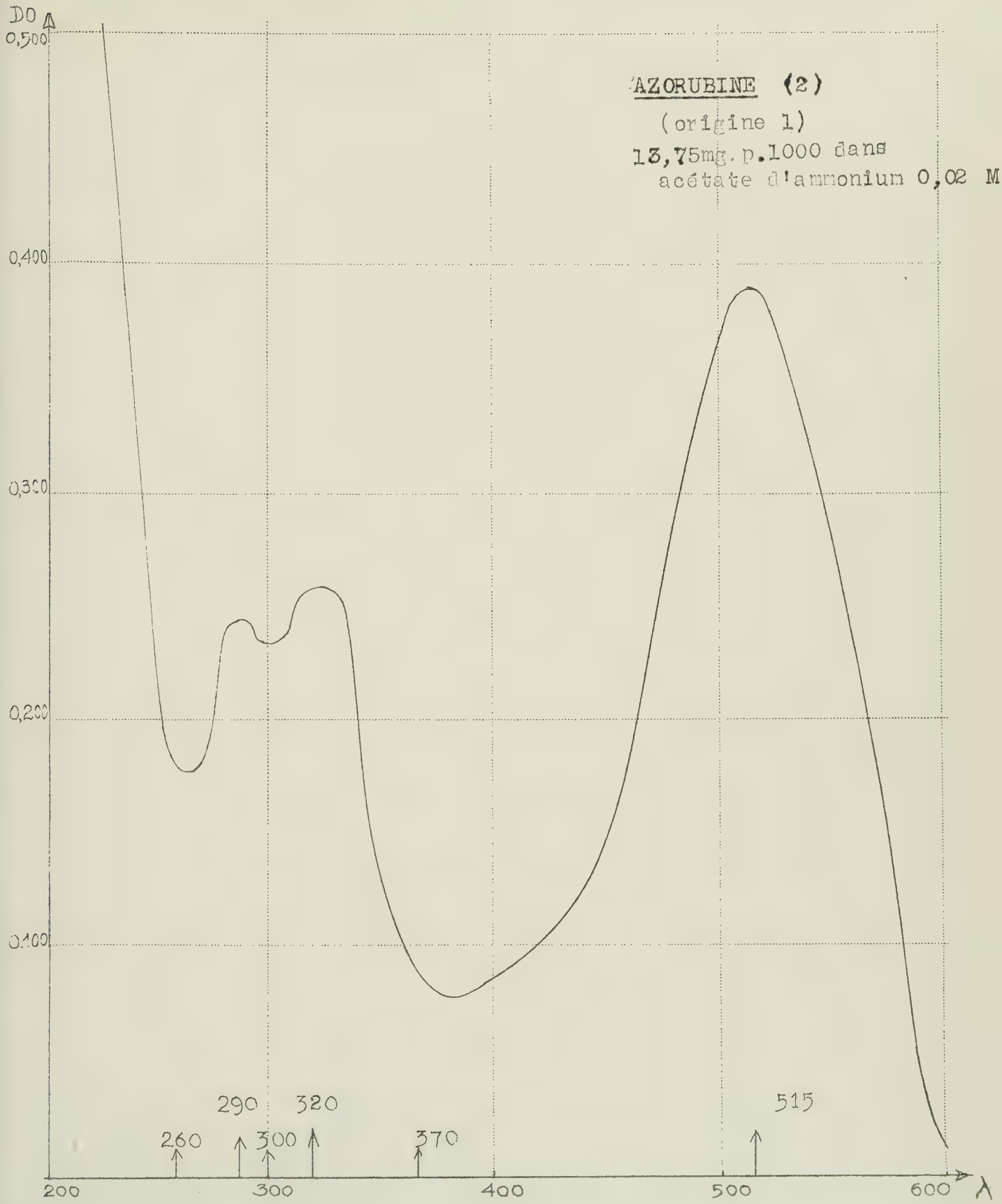
Nous avons calculé la valeur du $E^{1\%}_{1cm}$ selon la formule :

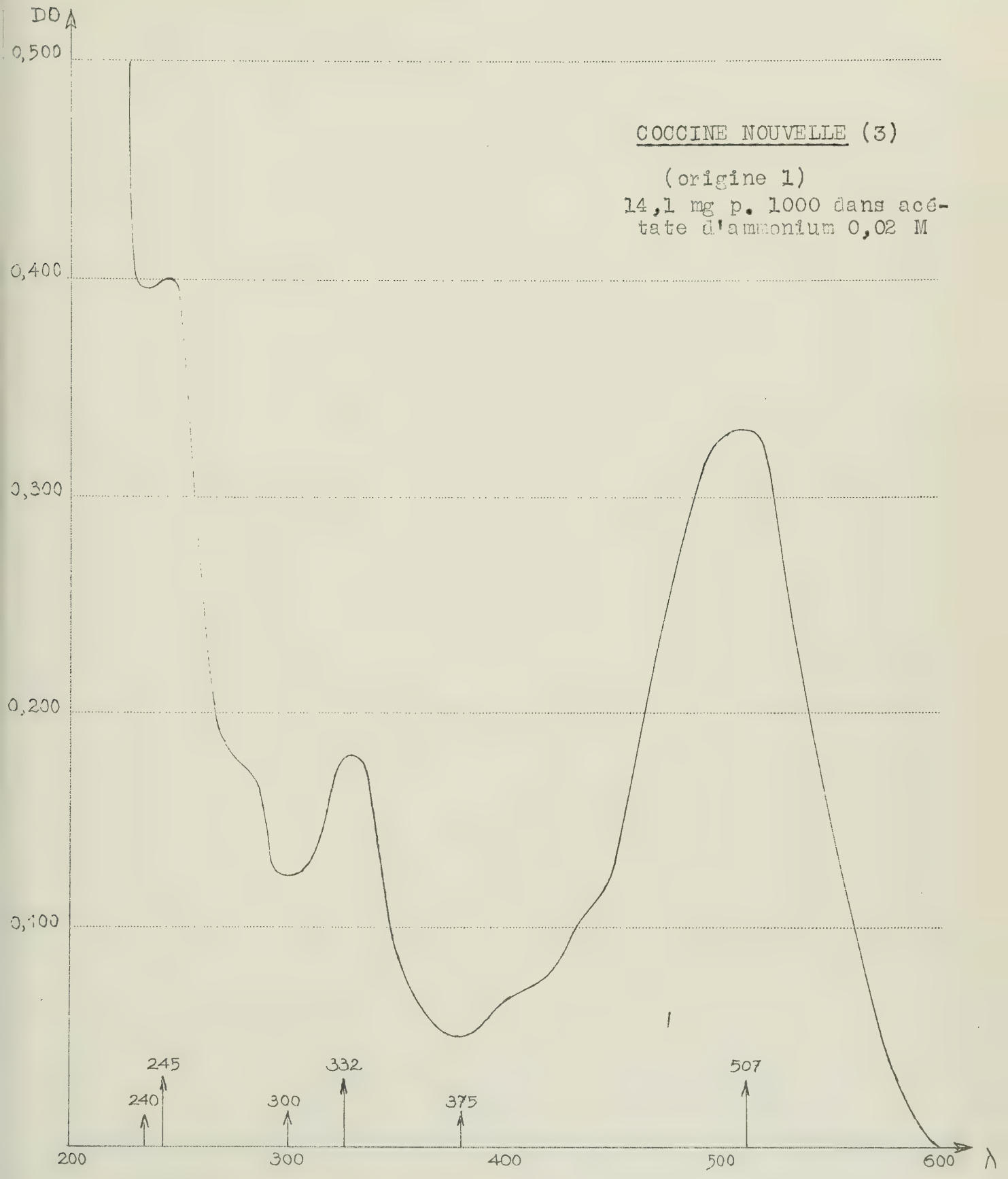
$$E^{1\%}_{1cm} = \frac{Do\ max.\ D}{P.\ e.\ 100}$$

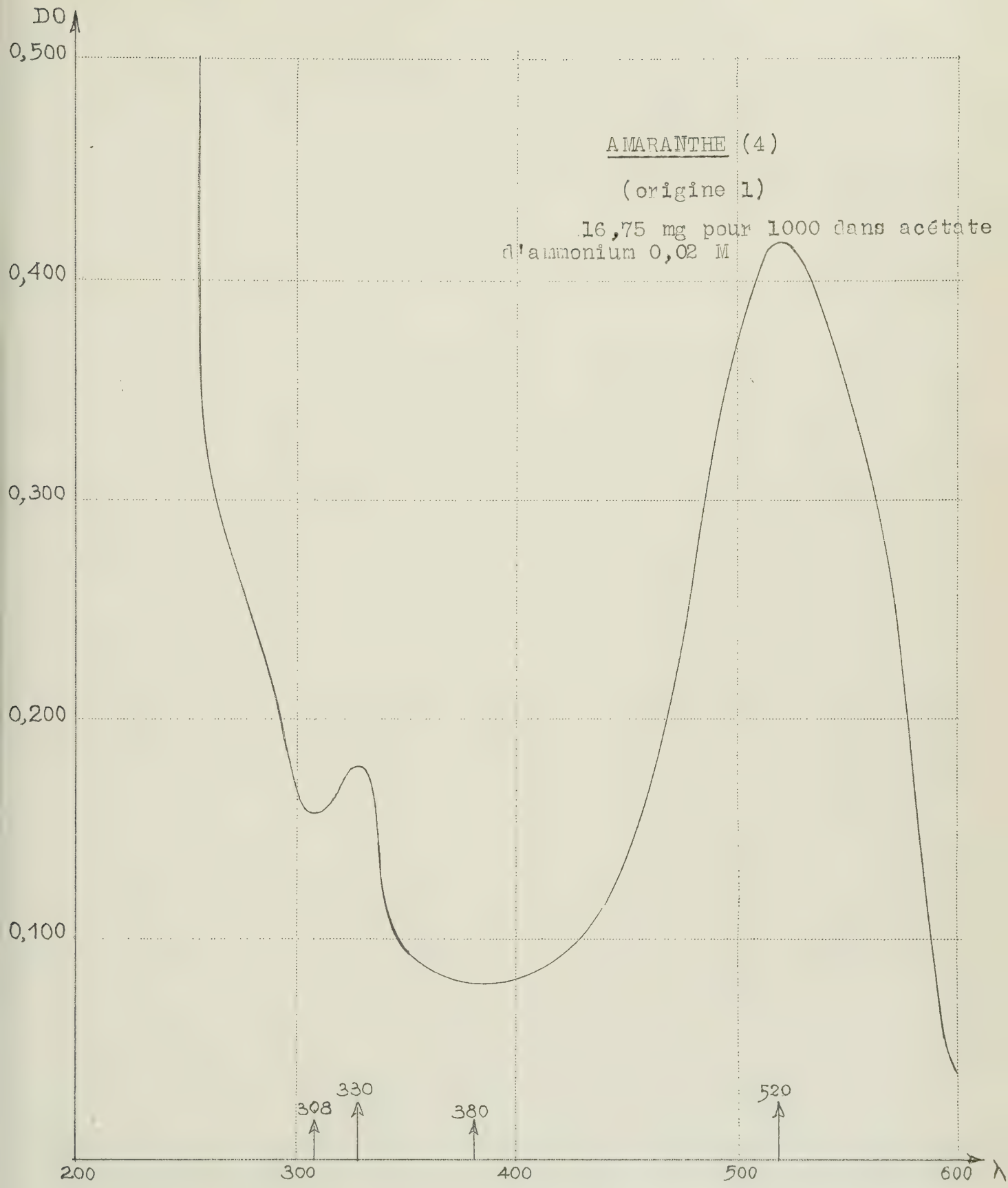
où :

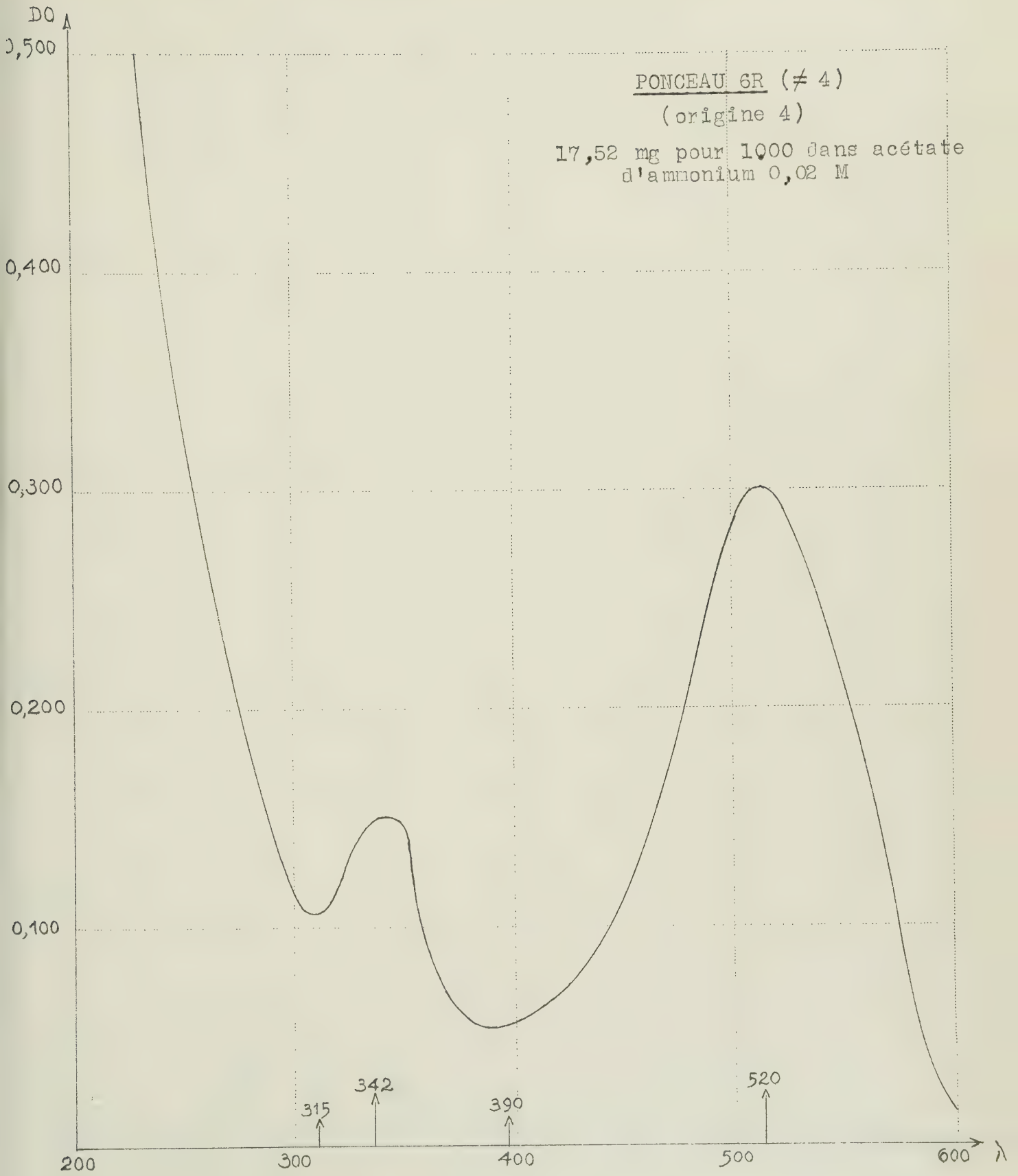
D = le facteur de dilution de la prise d'essai,
P = la prise d'essai du colorant commercial, en grammes,
e = l'épaisseur de la cuve en cm, soit 1 dans le cas précédent,
Do= la densité optique observée lors de la lecture.

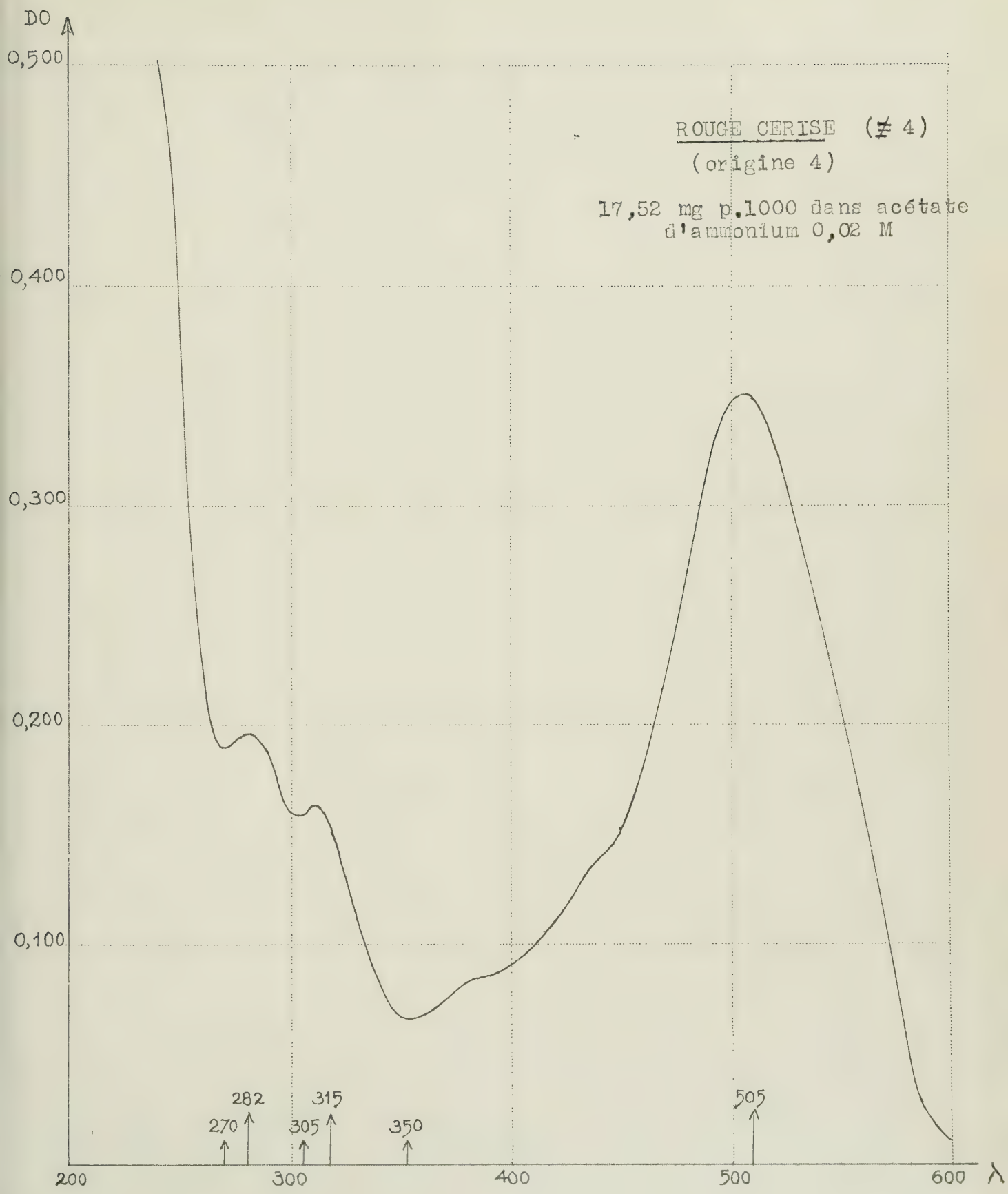

ECARLATE ACIDE (1)
(origine 1)
23,1 mg. p.1000 dans
acétate d'ammonium 0,02 M
0.600
0,500
0,400
0,300
0,200
0,100
200
300
400
500
600
λ
260
298
320
330
395
490

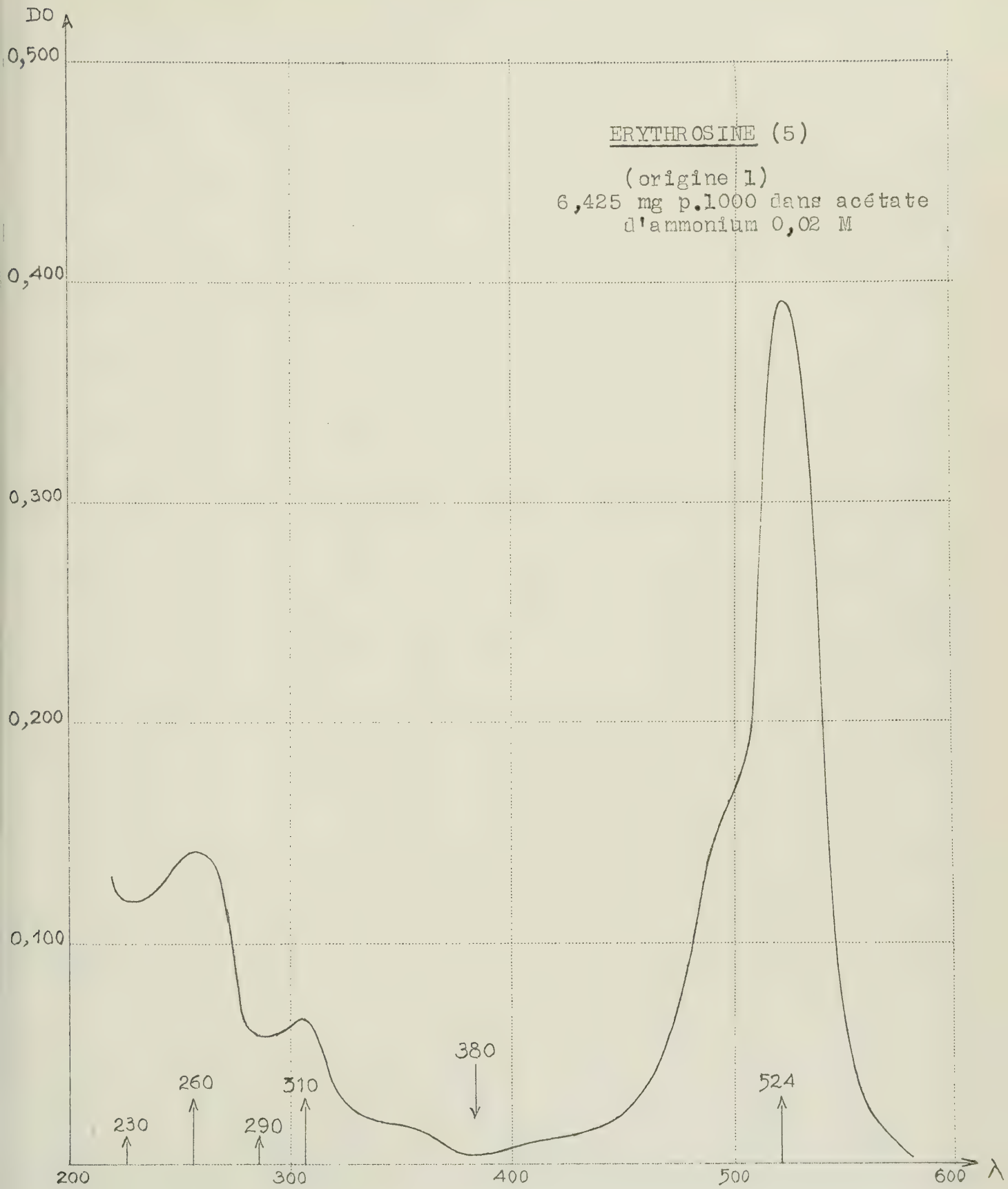

DO
0,500
0,400
0,300
0,200
0,100
AZORUBINE (2)
(origine 1)
13,75mg. p.1000 dans
acétate d'ammonium 0,02 M
290
320
260
300
370
515
200
300
400
500
600
λ

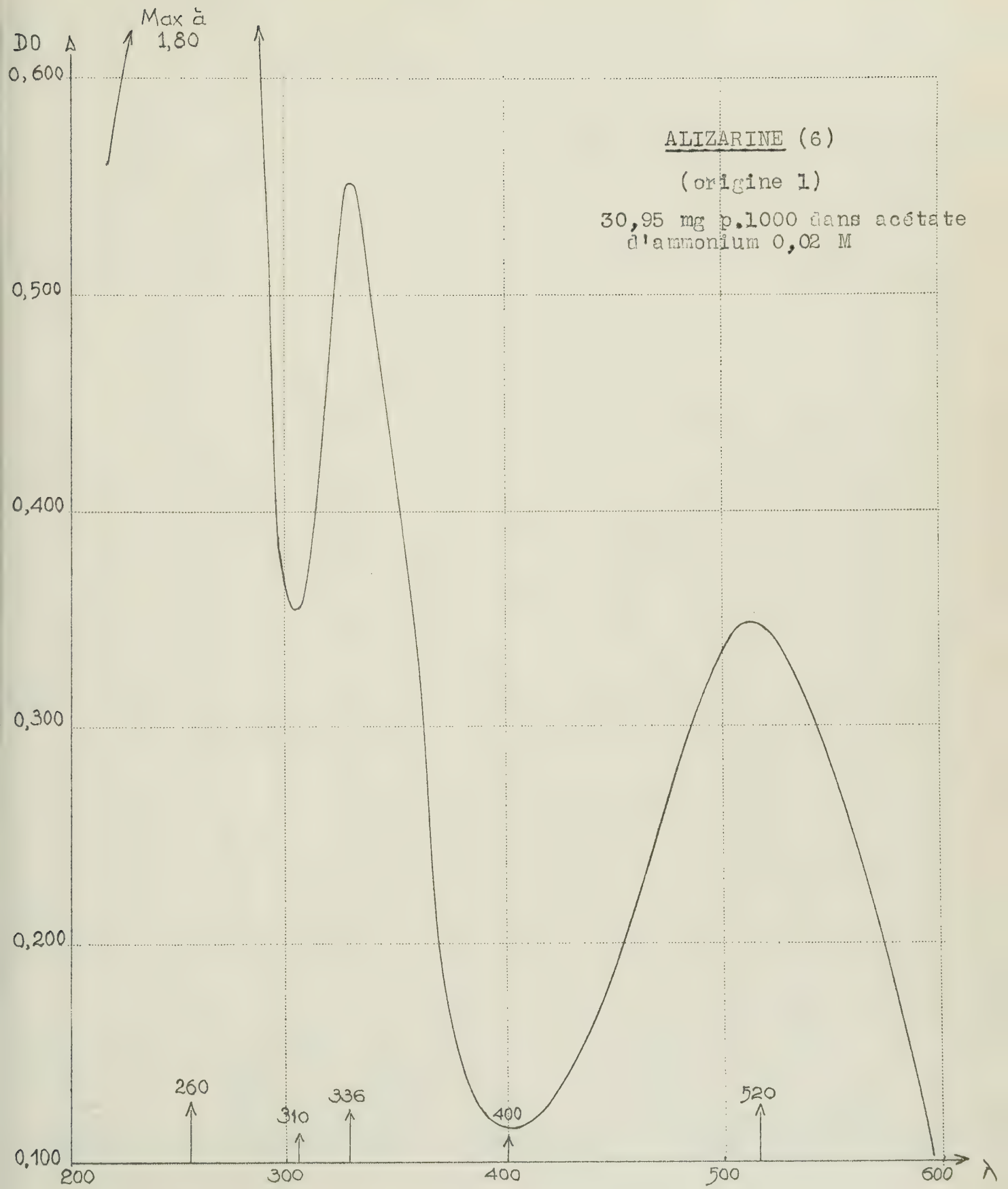

DO
0,500
0,400
0,300
0,200
0,100
COCCINE NOUVELLE (3)
(origine 1)
14,1 mg p. 1000 dans acétate d'ammonium 0,02 M
245
240
300
332
375
507
200
300
400
500
600
λ

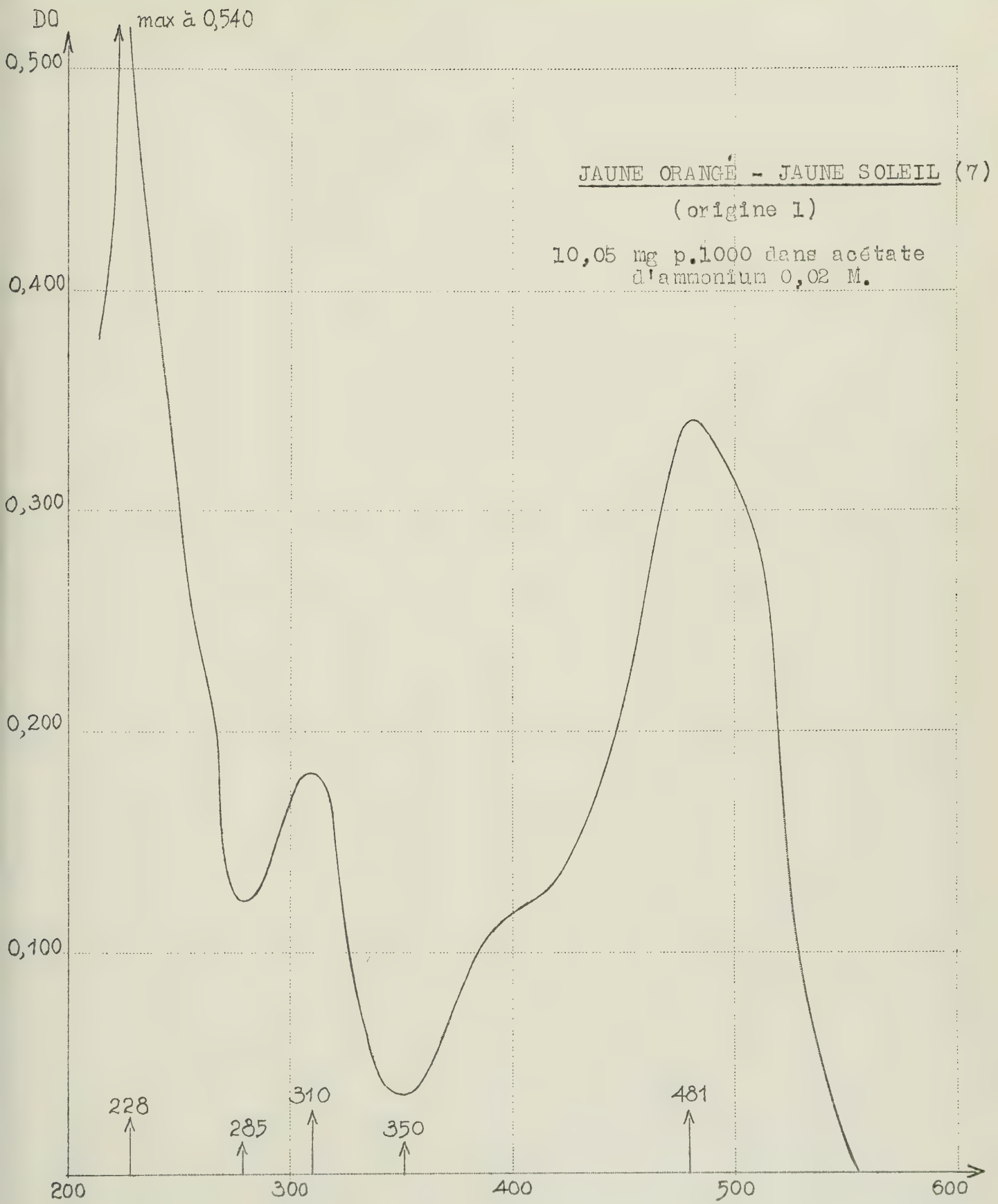

DO
0,500
0,400
0,300
0,200
0,100
AMARANTHE (4)
(origine 1)
16,75 mg pour 1000 dans acétate d'ammonium 0,02 M
308
330
380
520
200
300
400
500
600
λ

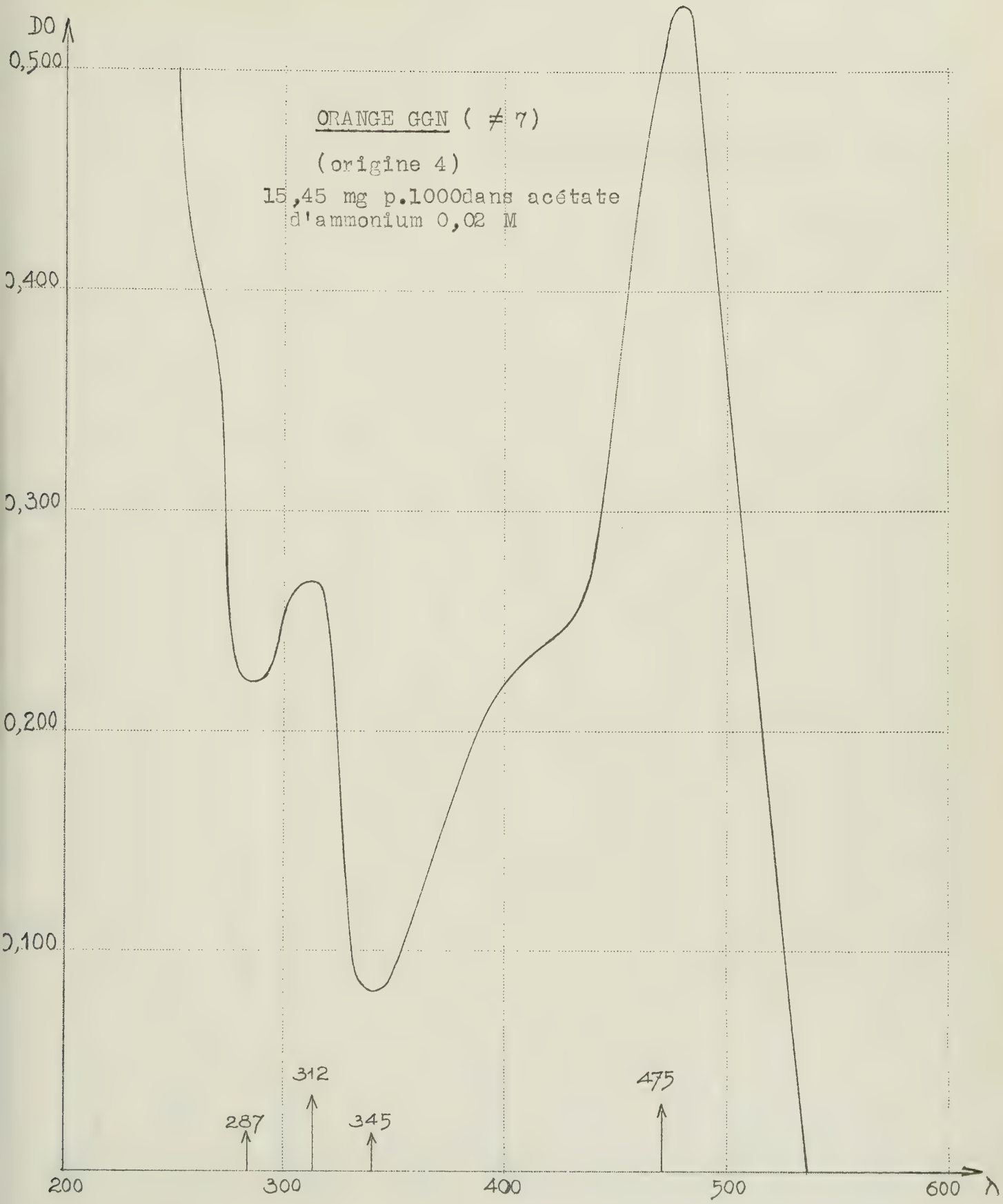

DO
0,500
0,400
0,300
0,200
0,100
PONCEAU 6R (≠ 4)
(origine 4)
17,52 mg pour 1000 dans acétate d'ammonium 0,02 M
315
342
390
520
200
300
400
500
600
λ

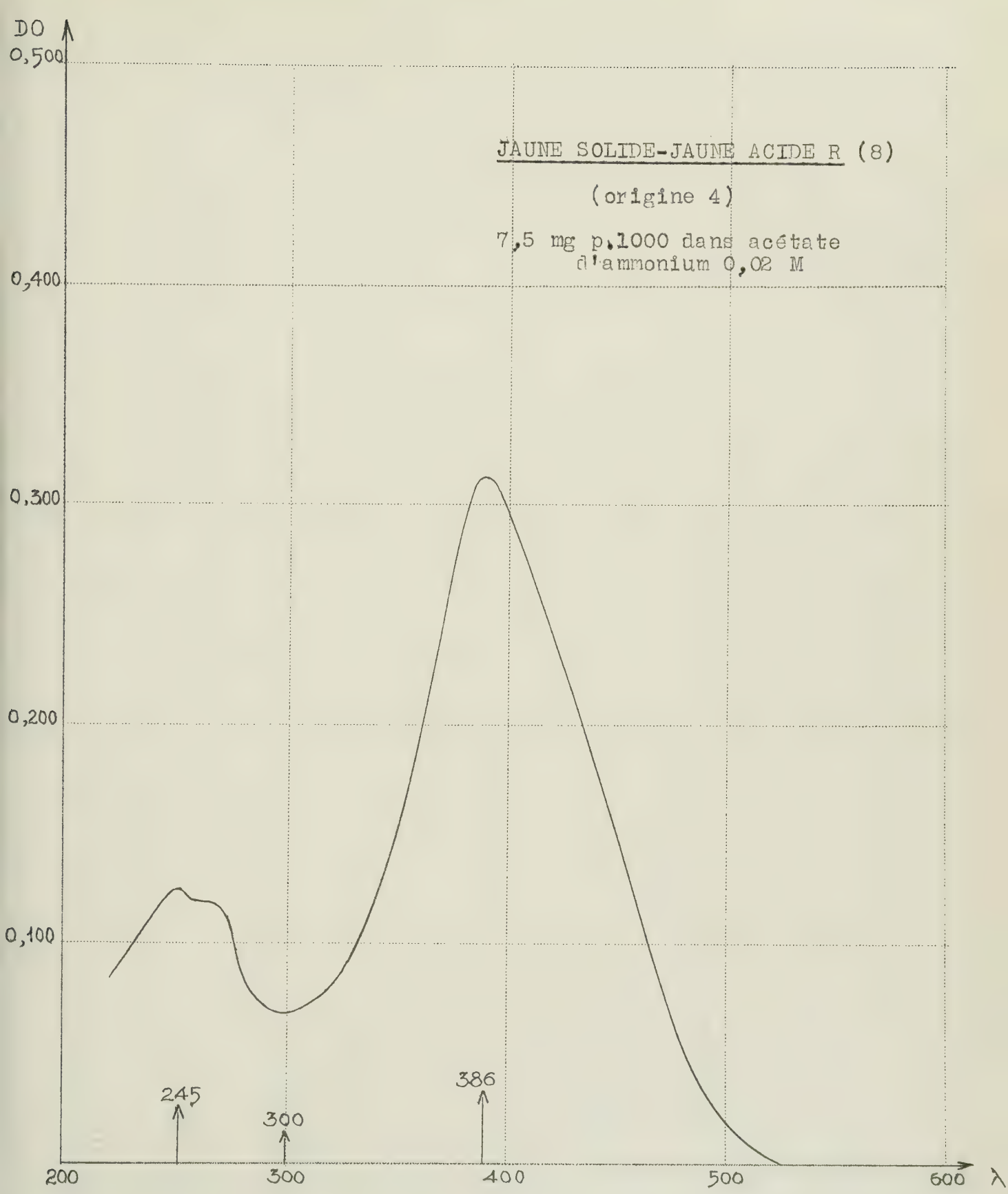

DO
0,500
0,400
0,300
0,200
0,100
ROUGE CERISE (≠ 4)
(origine 4)
17,52 mg p.1000 dans acétate d'ammonium 0,02 M
282
315
270
305
350
505
200
300
400
500
600
λ

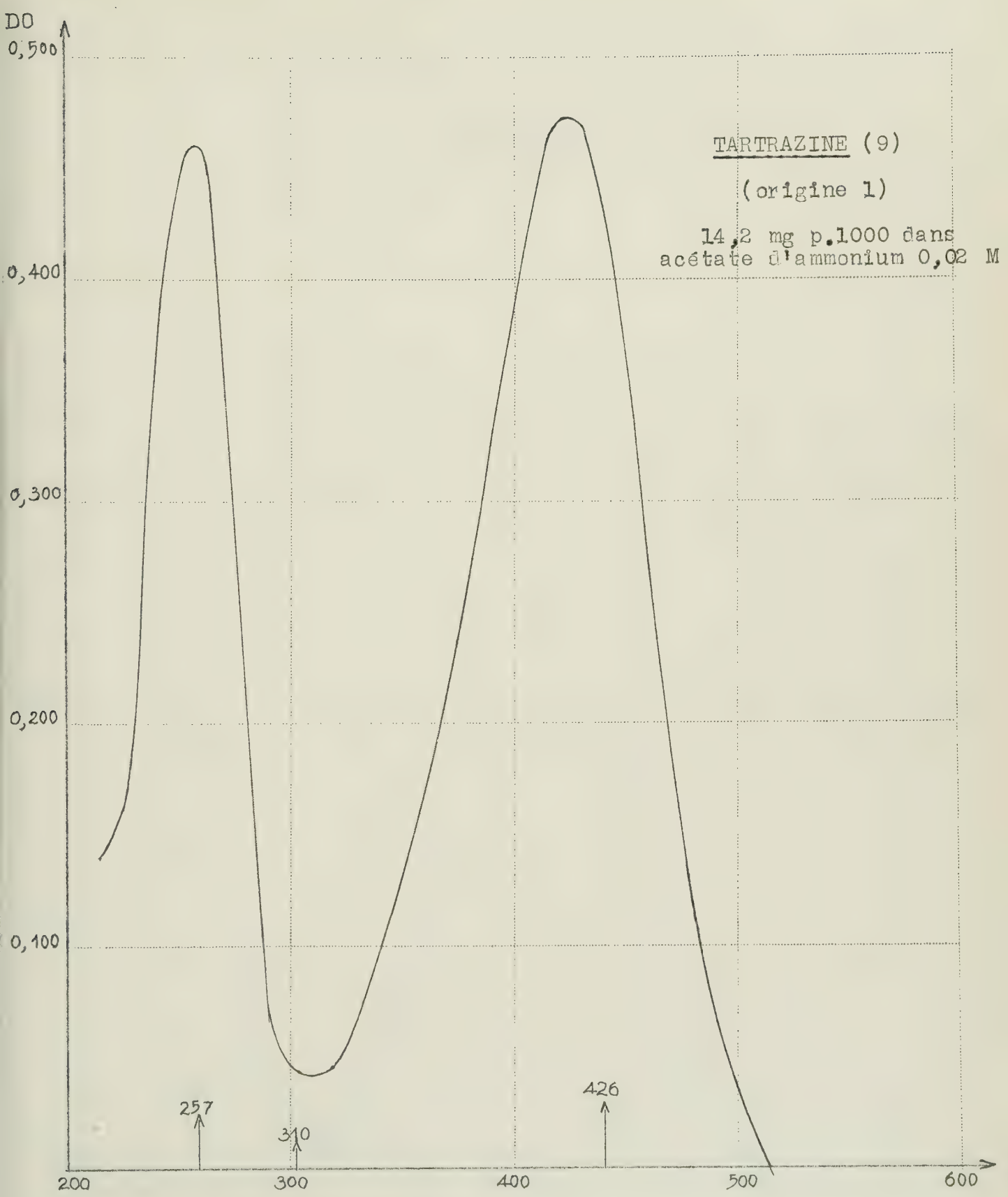

DO A
0,500
0,400
0,300
0,200
0,100
ERYTHROSINE (5)
(origine 1)
6,425 mg p.1000 dans acétate
d'ammonium 0,02 M
230
260
290
310
380
524
200
300
400
500
600
λ

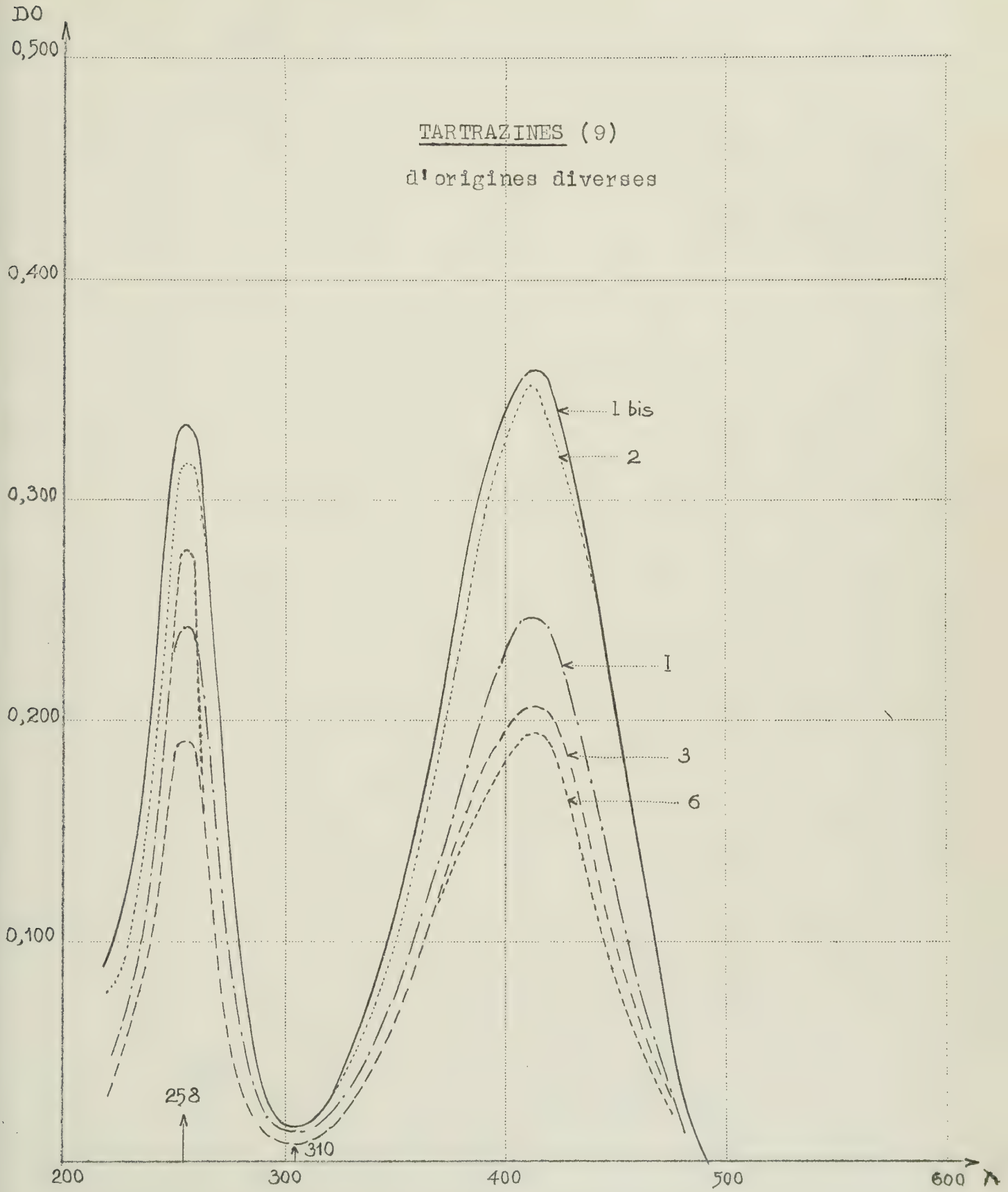

Max à
1,80
DO
A
0,600
0,500
0,400
0,300
0,200
0,100
ALIZARINE (6)
(origine 1)
30,95 mg p.1000 dans acétate
d'ammonium 0,02 M
260
310
336
400
520
200
300
400
500
600
λ

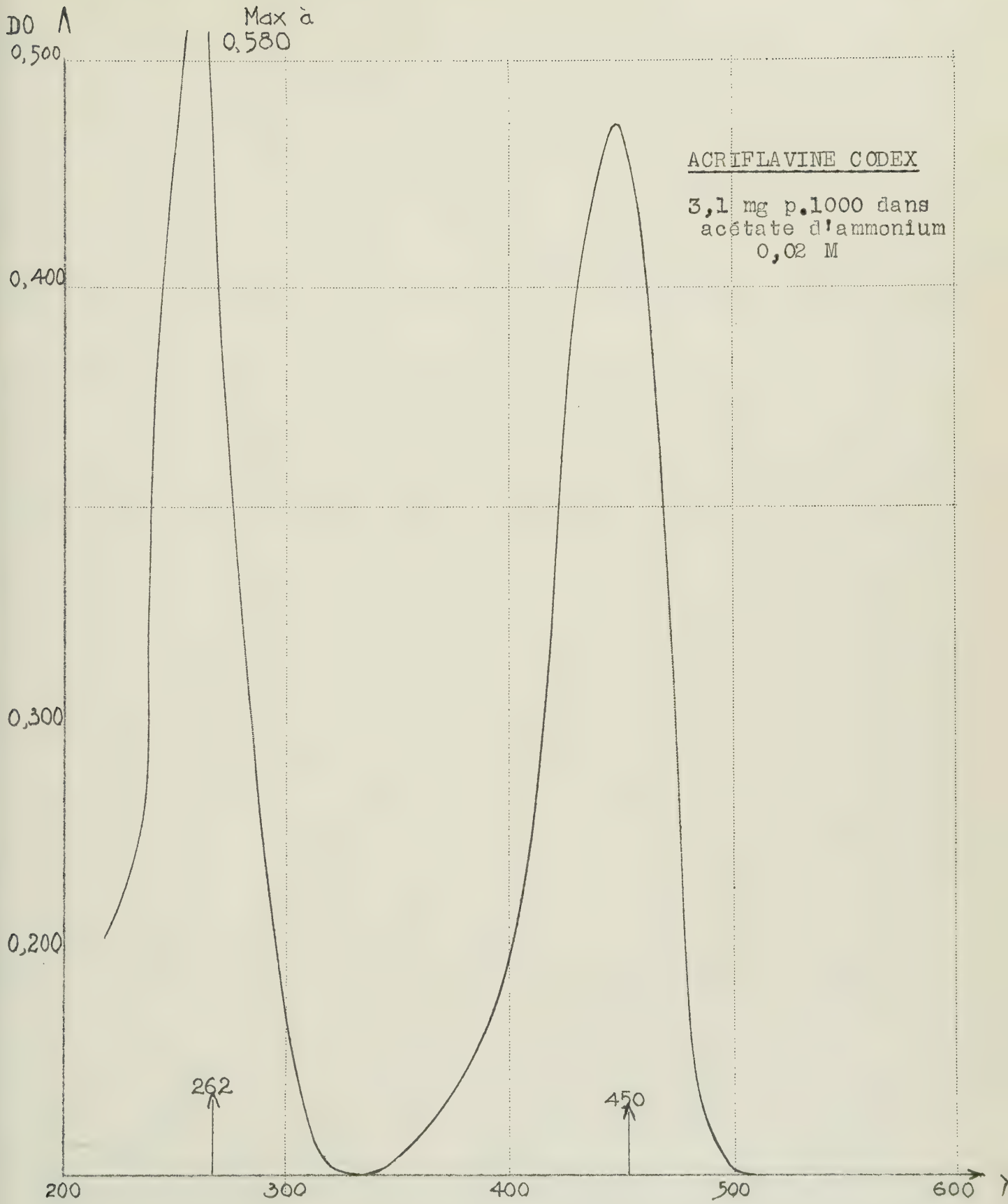

DO
max à 0,540
0,500
0,400
0,300
0,200
0,100
JAUNE ORANGÉ - JAUNE SOLEIL (7)
(origine 1)
10,05 mg p.1000 dans acétate d'ammonium 0,02 M.
228
285
310
350
481
200
300
400
500
600
λ

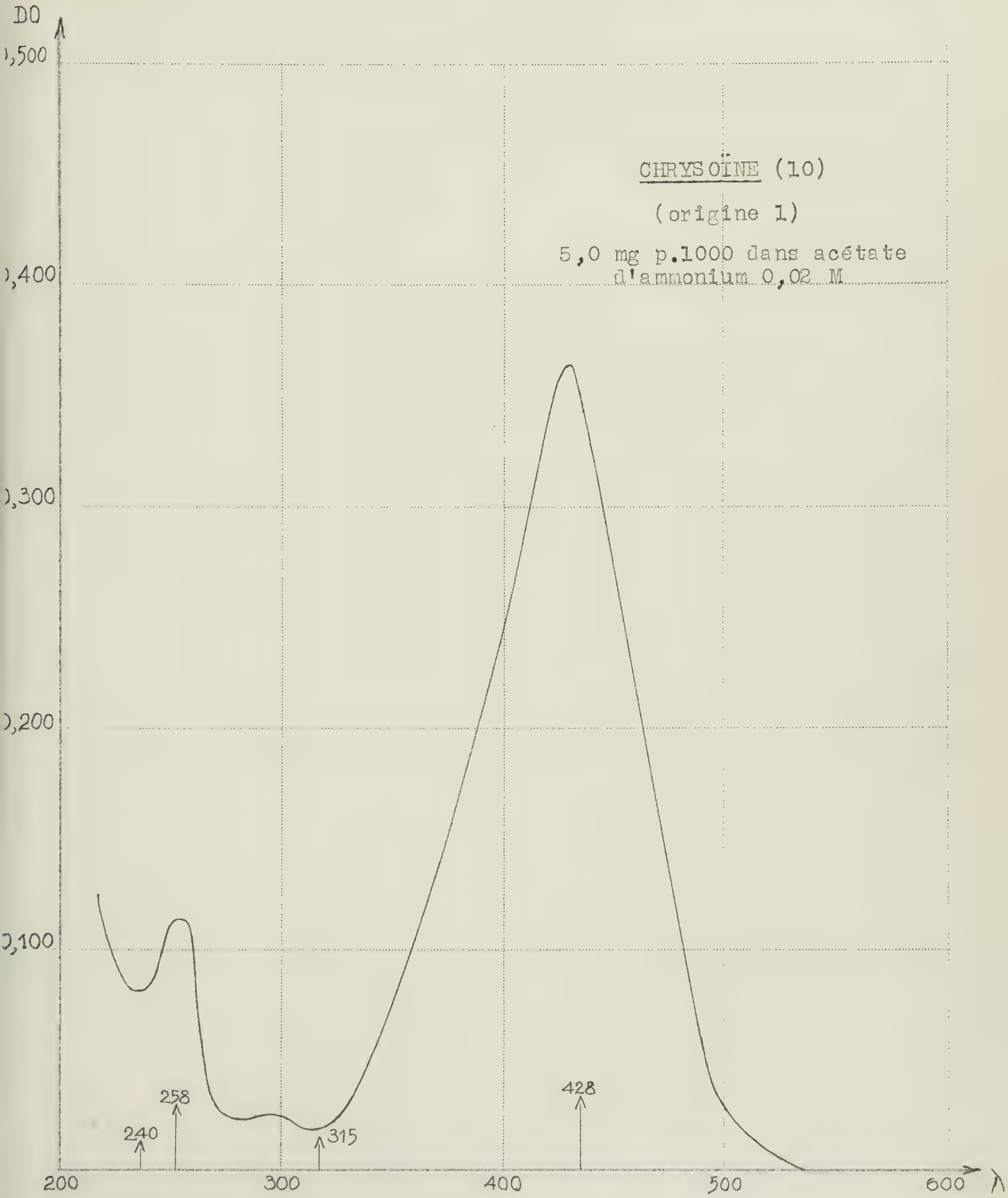

DO
0,500
0,400
0,300
0,200
0,100
ORANGE GGN (≠ 7)
(origine 4)
15,45 mg p.1000dans acétate
d'ammonium 0,02 M
312
287
345
475
200
300
400
500
600
λ

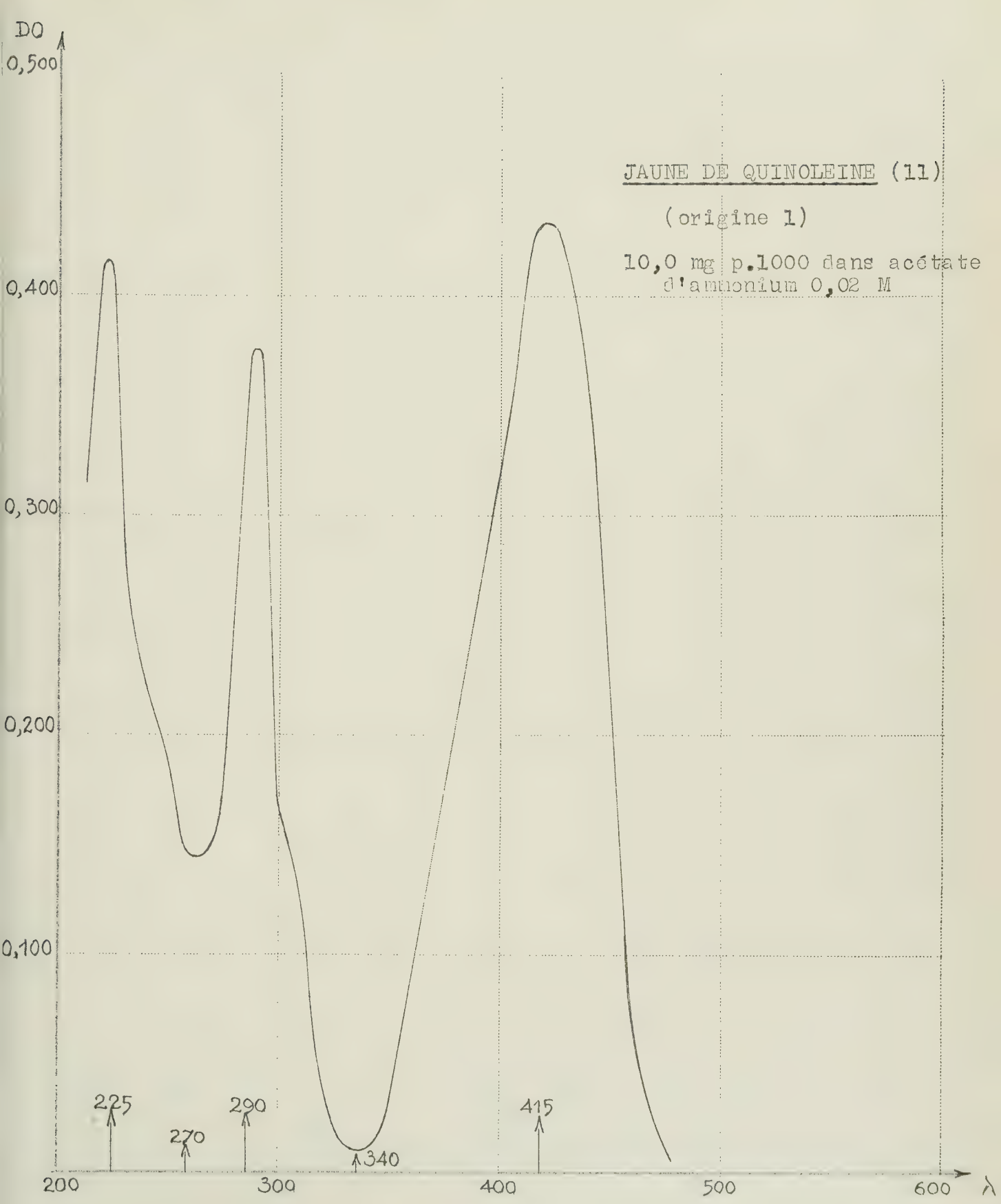

DO
0,500
0,400
0,300
0,200
0,100
JAUNE SOLIDE-JAUNE ACIDE R (8)
(origine 4)
7,5 mg p.1000 dans acétate d'ammonium 0,02 M
245
300
386
200
300
400
500
600
λ

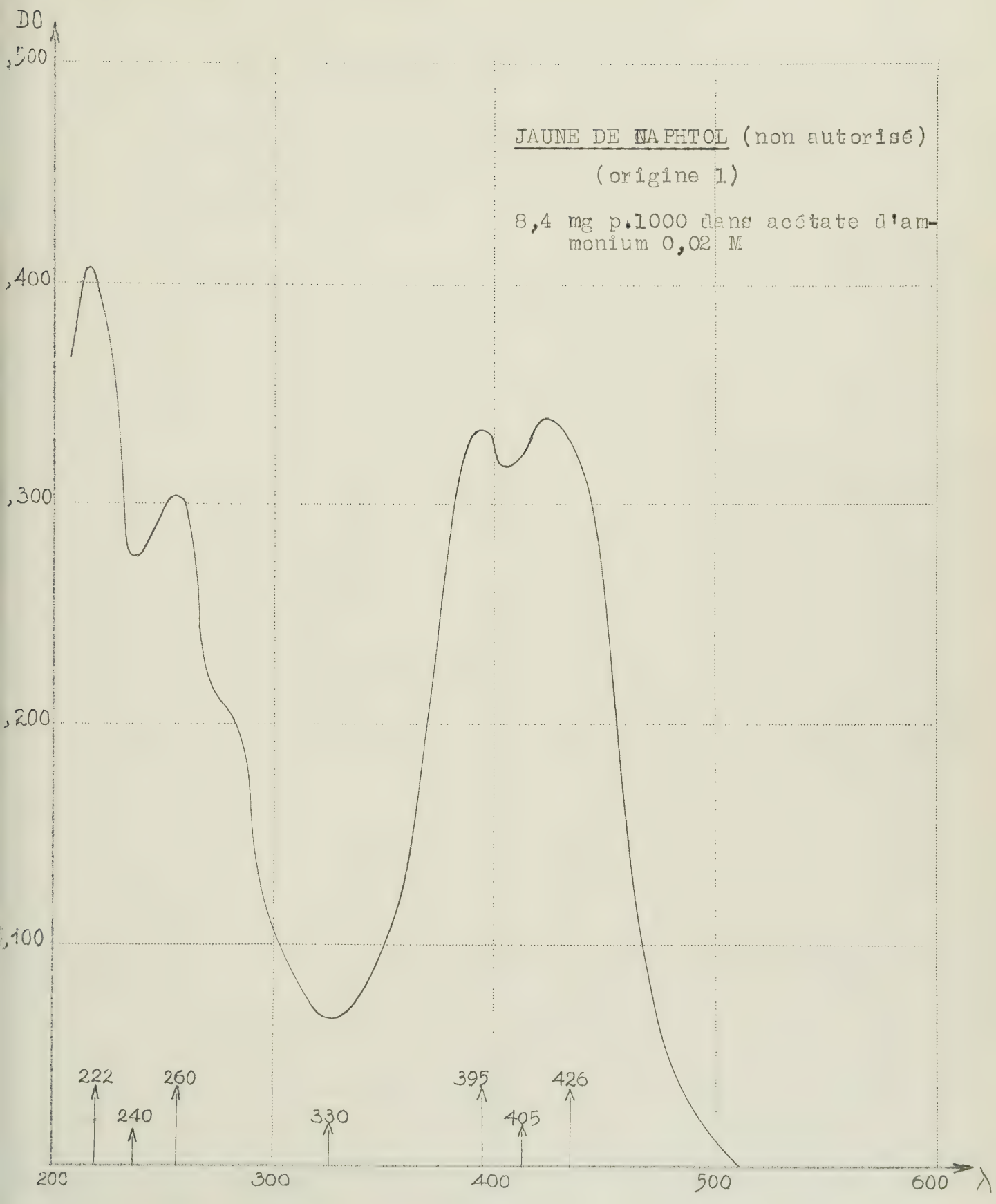

DO
0,500
0,400
0,300
0,200
0,100
TARTRAZINE (9)
(origine 1)
14,2 mg p.1000 dans
acétate d'ammonium 0,02 M
257
310
426
200
300
400
500
600
λ

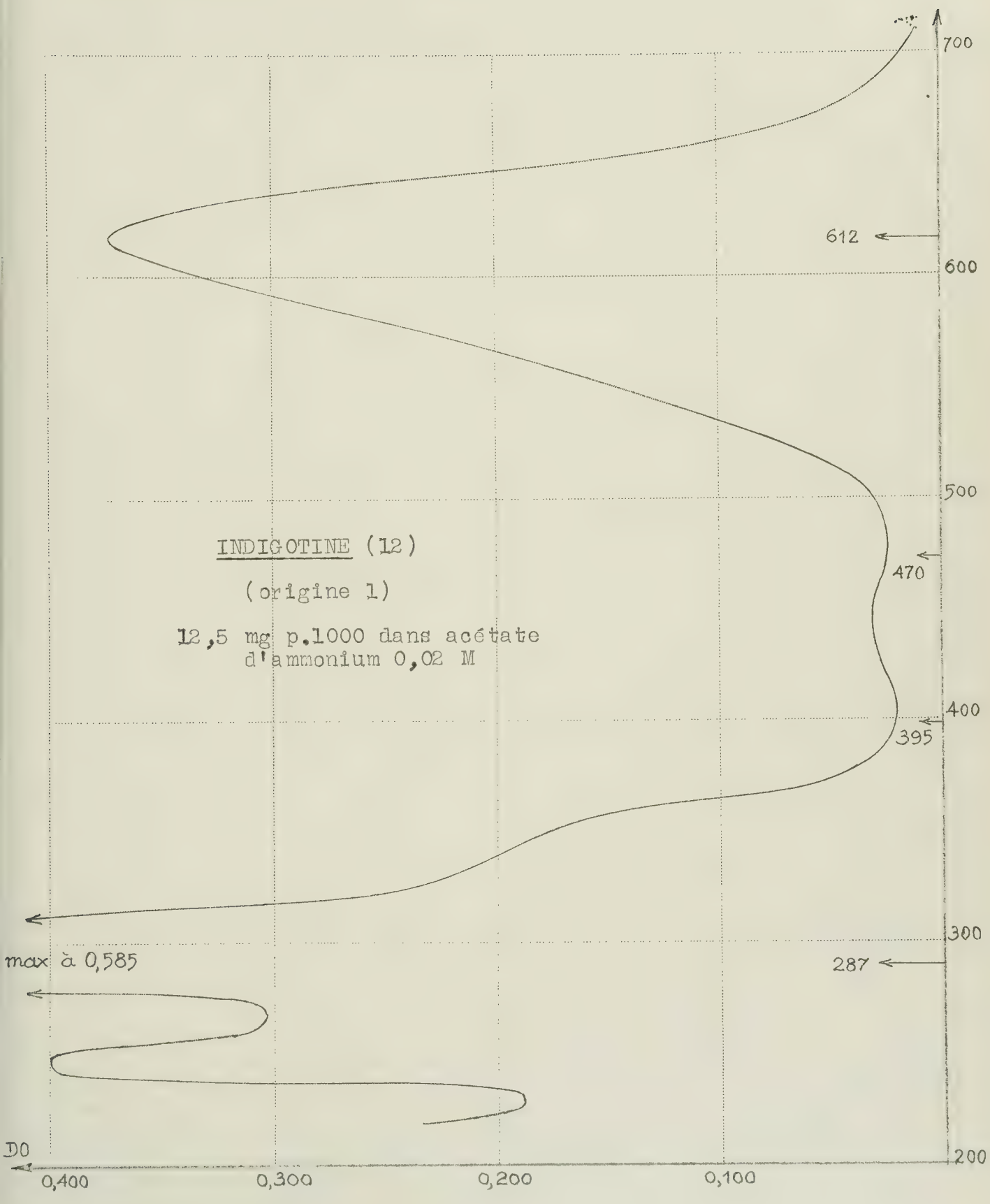

DO
0,500
0,400
0,300
0,200
0,100
TARTRAZINES (9)
d'origines diverses
1 bis
2
I
3
6
258
310
200
300
400
500
600
λ

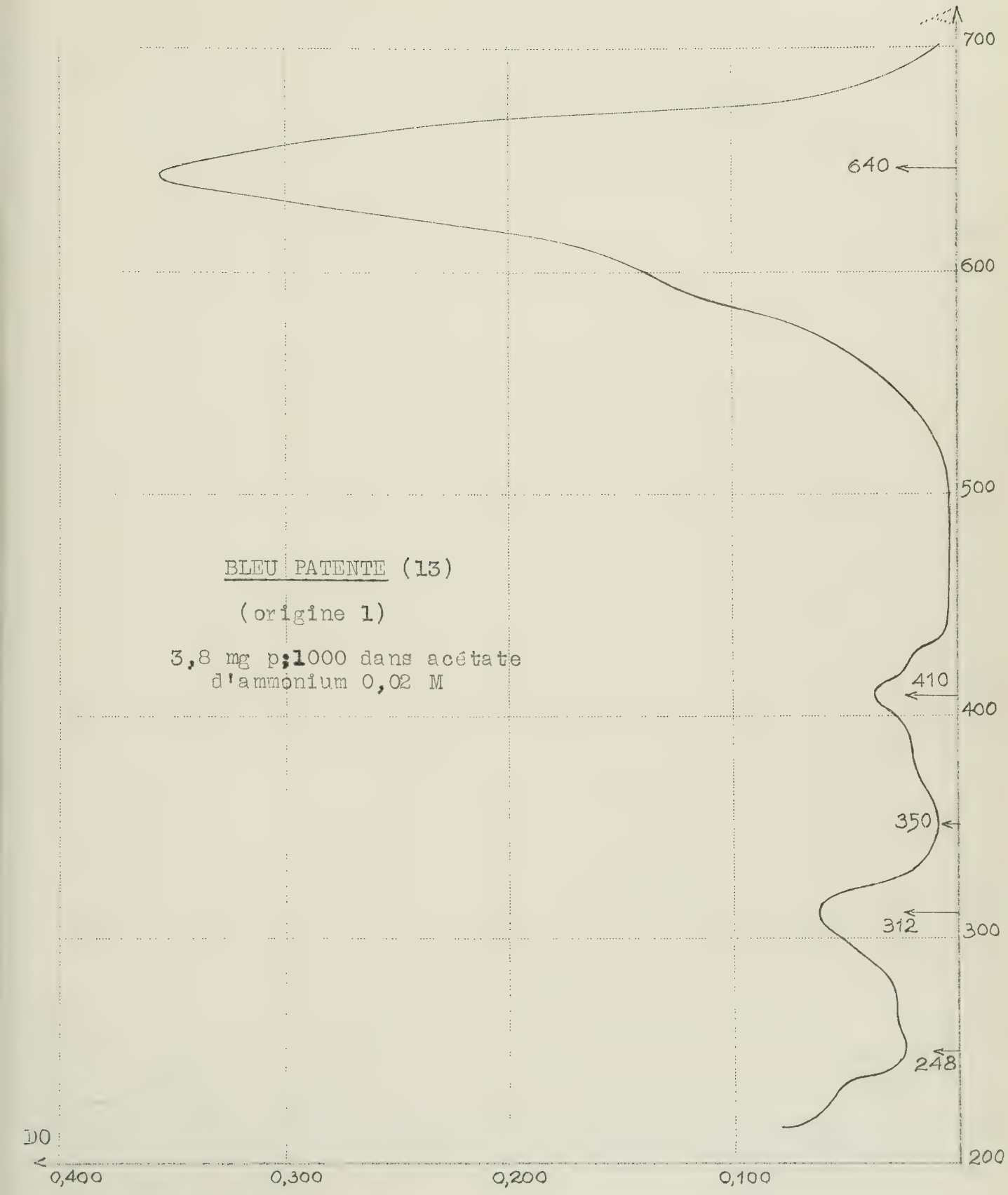

DO
Max à
0,580
0,500
0,400
0,300
0,200
ACRIFLAVINE CODEX
3,1 mg p.1000 dans
acétate d'ammonium
0,02 M
262
450
200
300
400
500
600
λ


DO
,500
,400
,300
,200
,100
CHRYSOÏNE (10)
(origine 1)
5,0 mg p.1000 dans acétate d'ammonium 0,02 M
240
258
315
428
200
300
400
500
600
λ


DO
0,500
0,400
0,300
0,200
0,100
JAUNE DE QUINOLEINE (11)
(origine 1)
10,0 mg p.1000 dans acétate d'ammonium 0,02 M
225
270
290
340
415
200
300
400
500
600
λ


DO
,500
,400
,300
,200
,100
JAUNE DE NAPHTOL (non autorisé)
(origine 1)
8,4 mg p.1000 dans acétate d'ammonium 0,02 M
222
240
260
330
395
405
426
200
300
400
500
600
λ

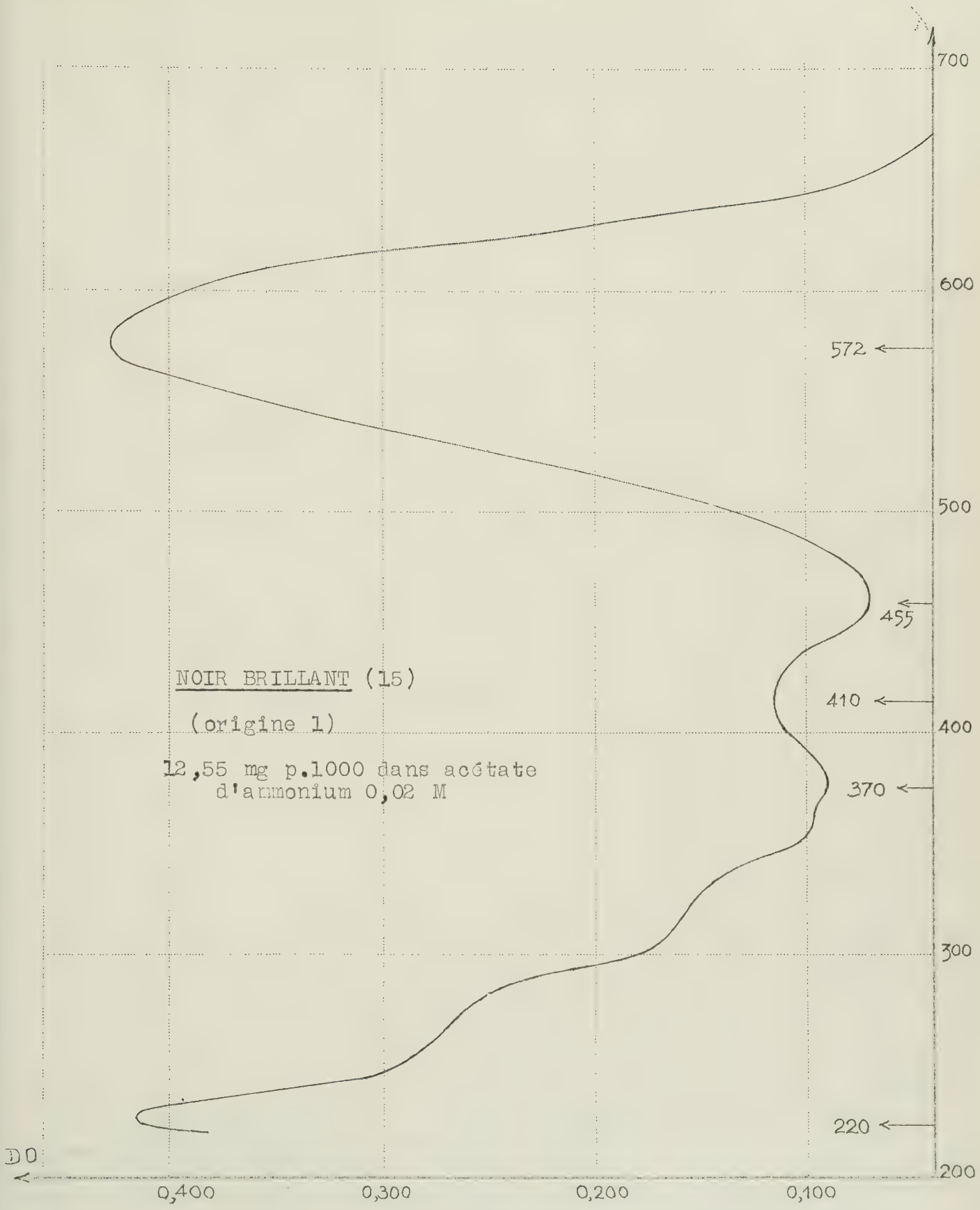

700
612
600
500
INDIGOTINE (12)
(origine 1)
12,5 mg p.1000 dans acétate d'ammonium 0,02 M
470
400
395
300
max à 0,585
287
DO
200
0,400
0,300
0,200
0,100

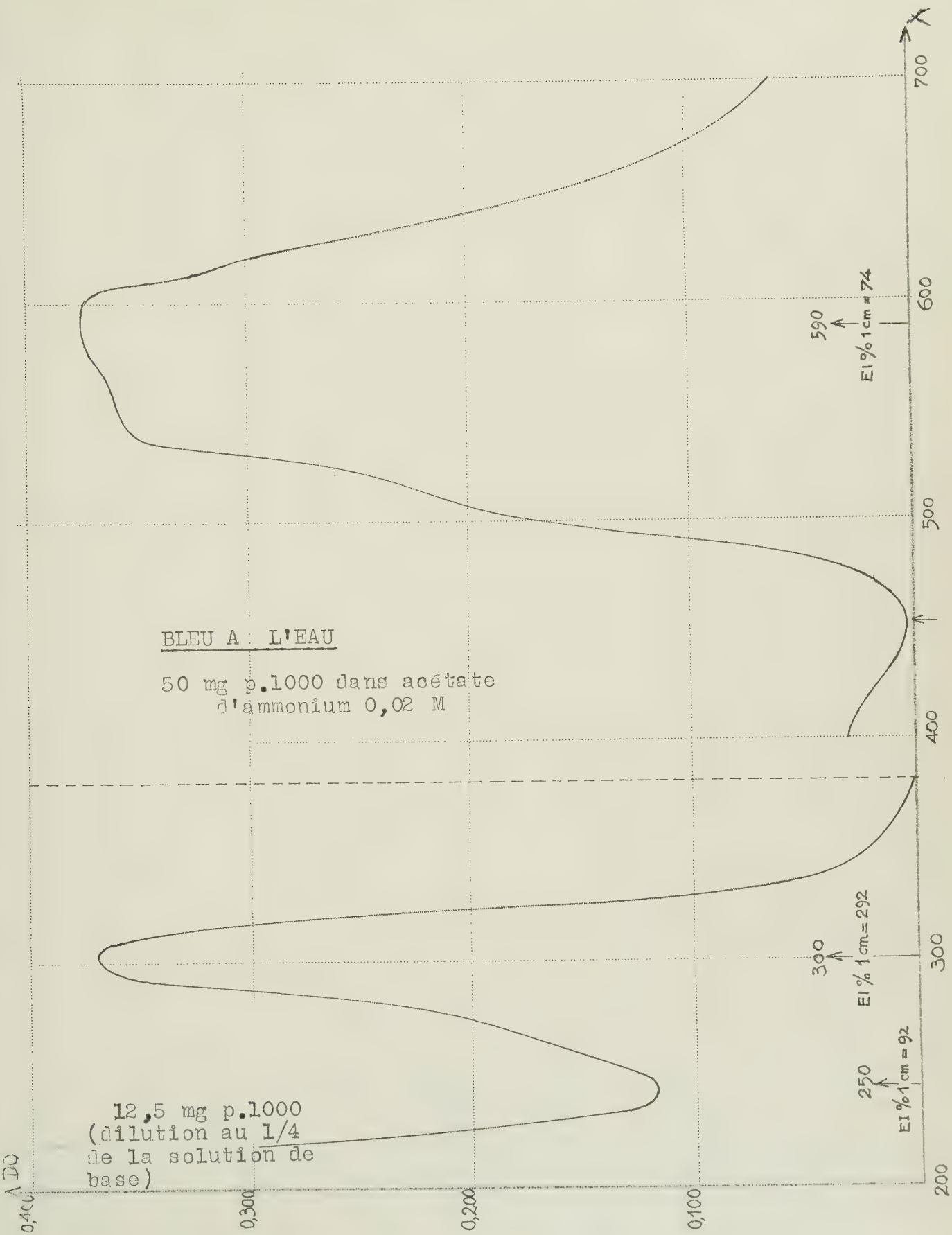


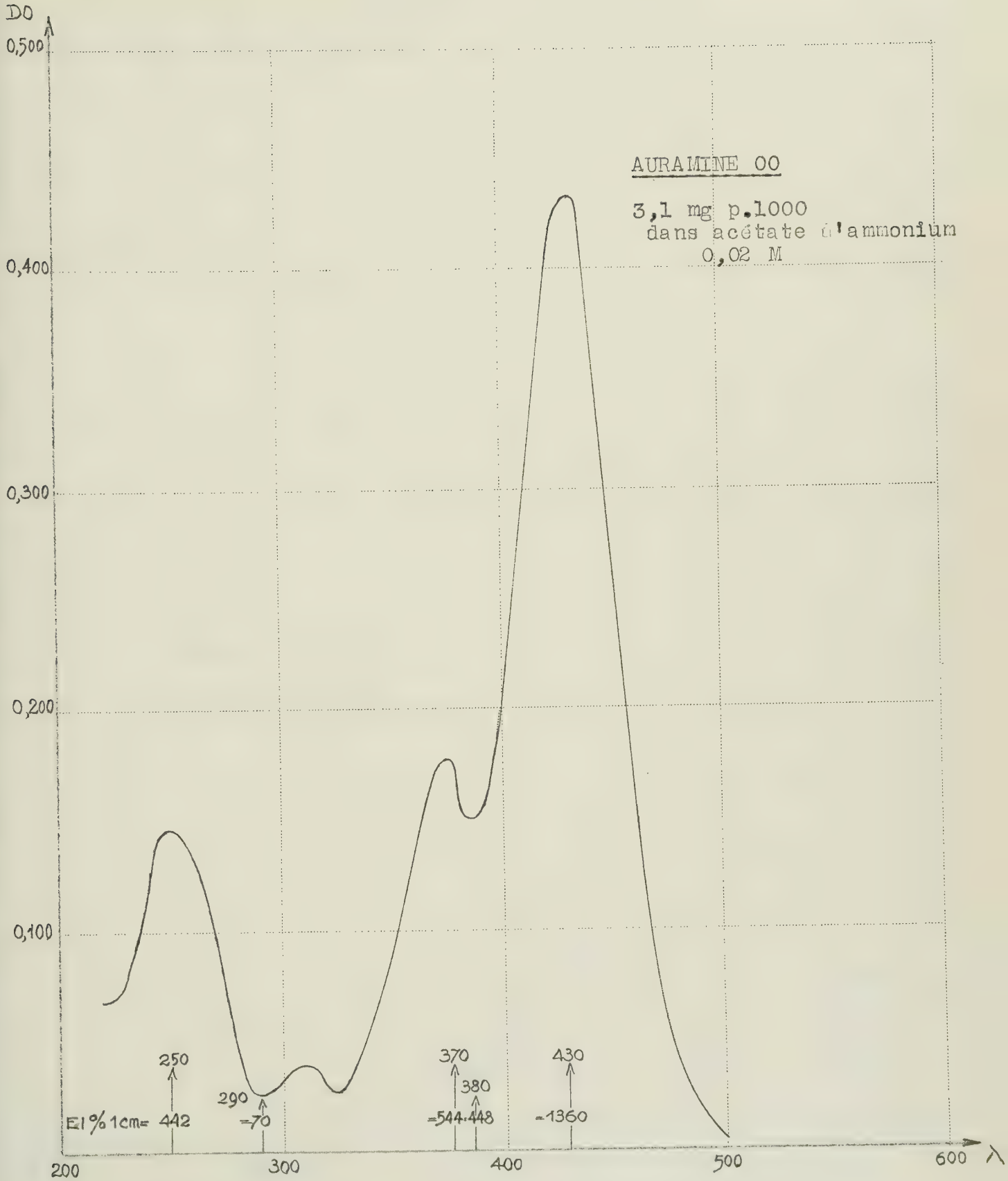
BLEU PATENTE (13)

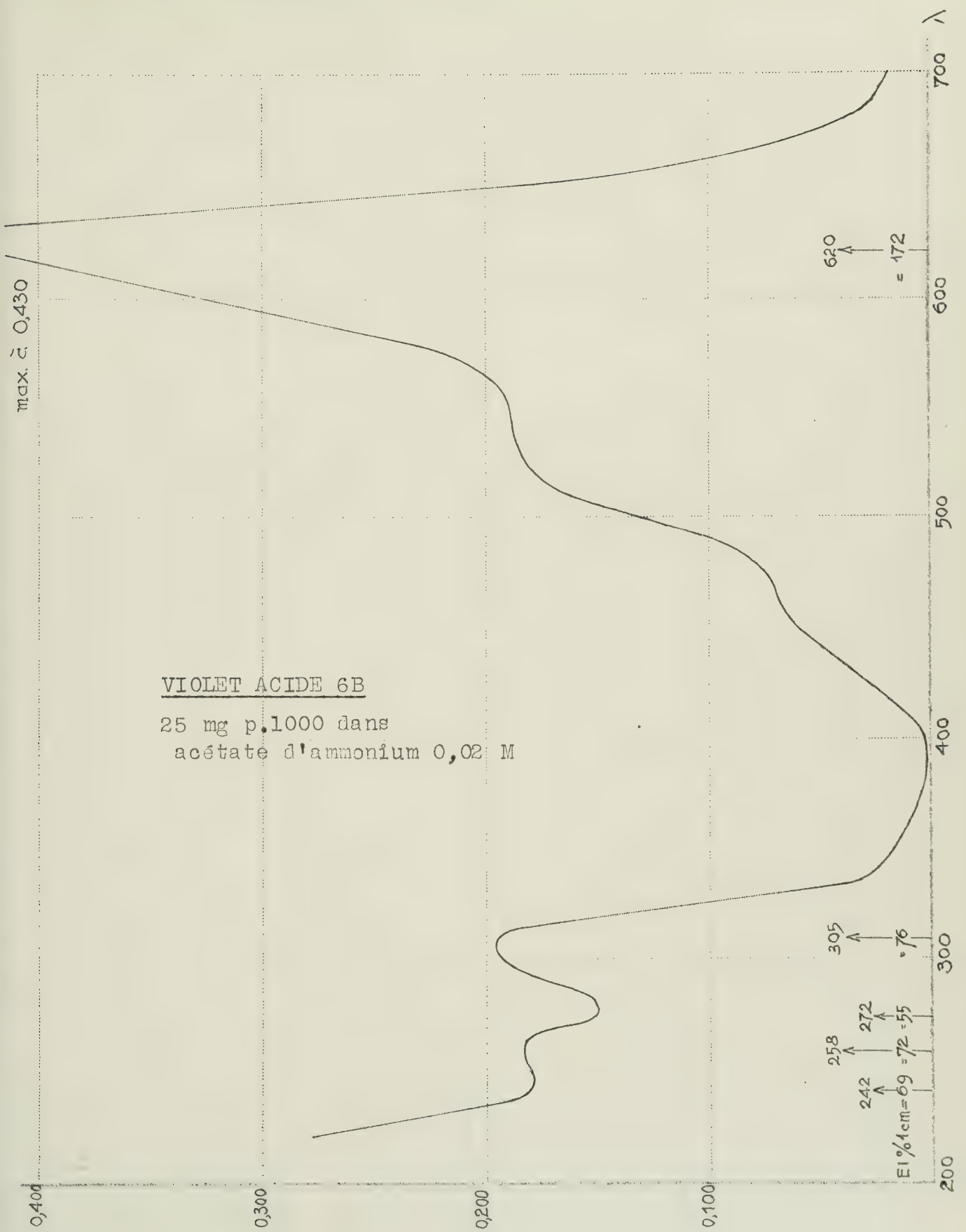
(origine 1)

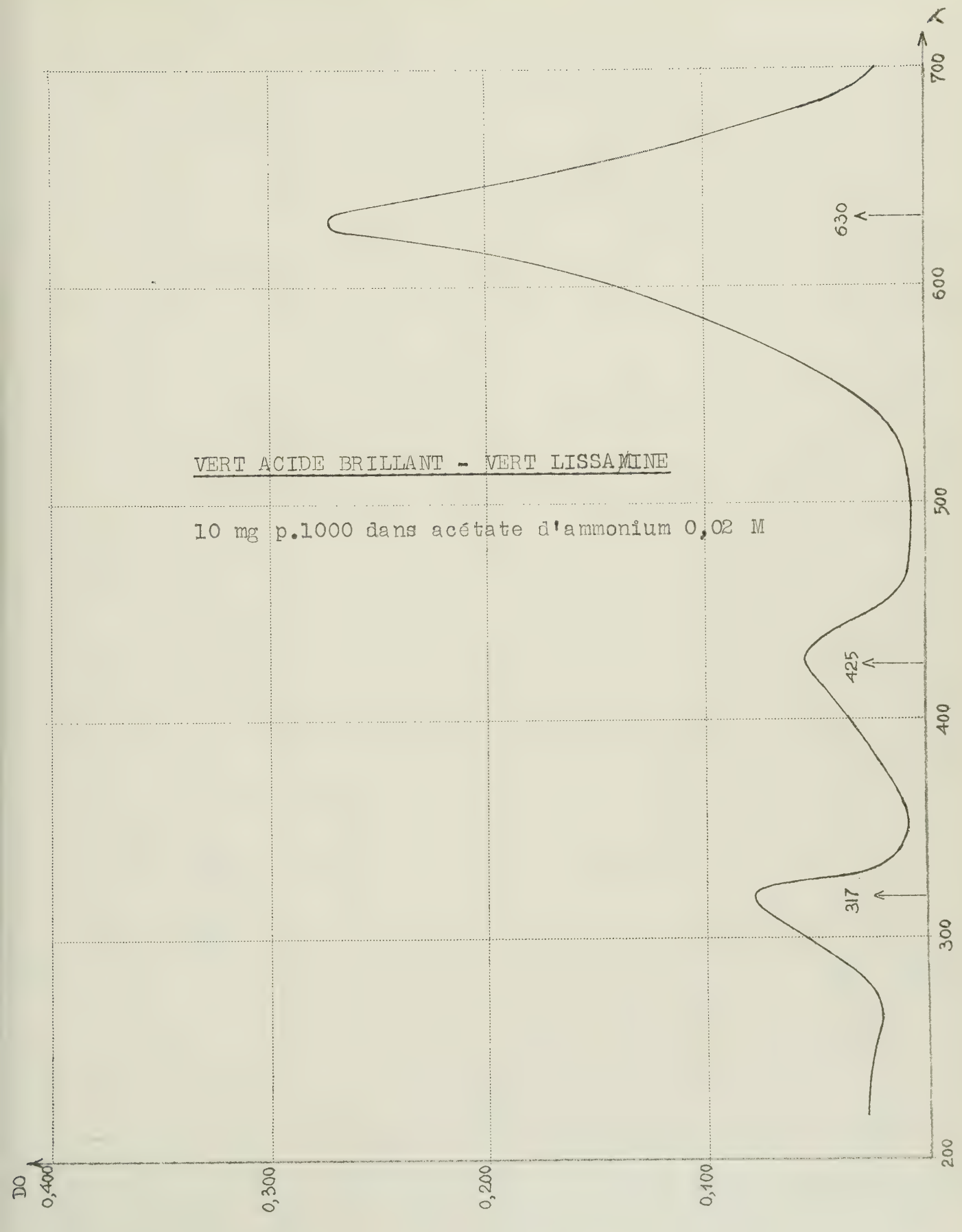
3,8 mg p;1000 dans acétate d'ammonium 0,02 M


700
600
572
500
455
410
400
370
300
220
200
NOIR BRILLANT (15)
(origine 1)
12,55 mg p.1000 dans acétate d'ammonium 0,02 M
DO
0,400
0,300
0,200
0,100


BLEU A L'EAU
50 mg p.1000 dans acétate d'ammonium 0,02 M
12,5 mg p.1000 (dilution au 1/4 de la solution de base)
590
E1 % 1 cm = 74
300
E1 % 1 cm = 292
250
E1 % 1 cm = 92
700
600
500
400
300
200
0,300
0,200
0,100
A DO

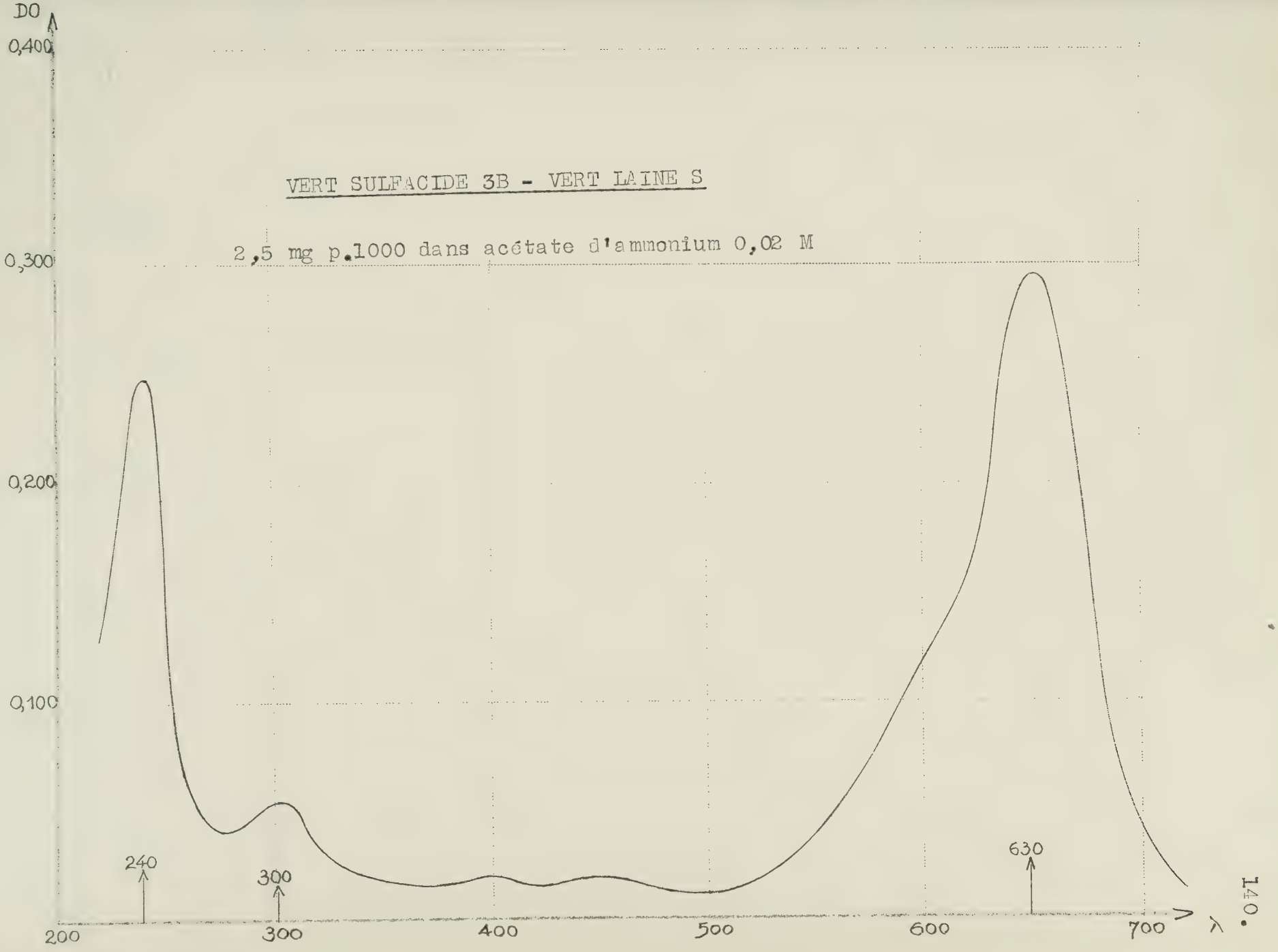

DO
0,500
0,400
0,300
0,200
0,100
AURAMINE OO
3,1 mg p.1000
dans acétate d'ammonium
0,02 M
250
290
370
380
430
E1% 1cm= 442
=70
=544.448
=1360
200
300
400
500
600
λ

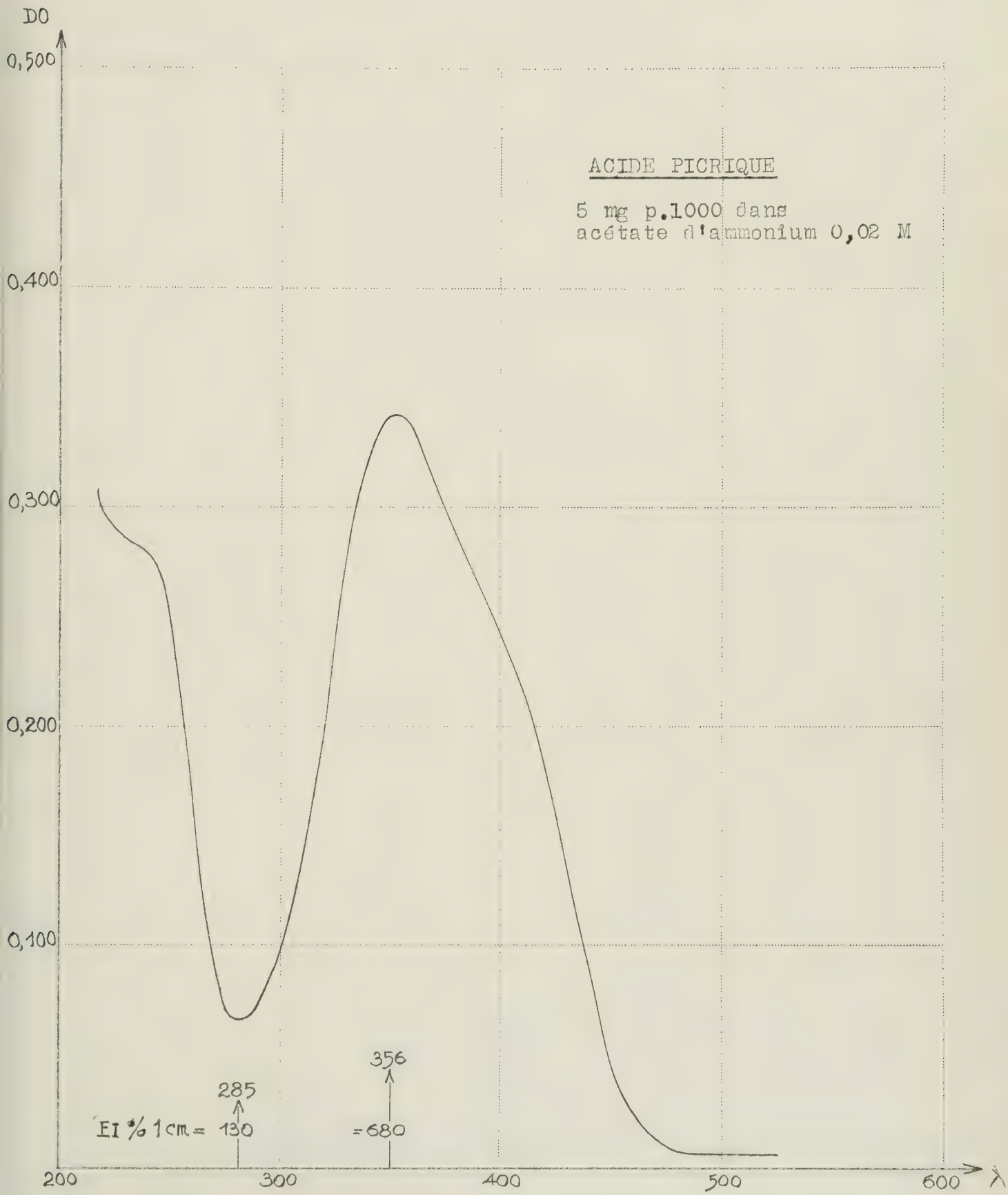

VIOLET ACIDE 6B
25 mg p.1000 dans
acétate d'ammonium 0,02 M
max. à 0,430
620
= 172
305
= 76
272
= 55
258
= 72
242
= 69
E1%1cm
700
600
500
400
300
200
0,400
0,300
0,200
0,100

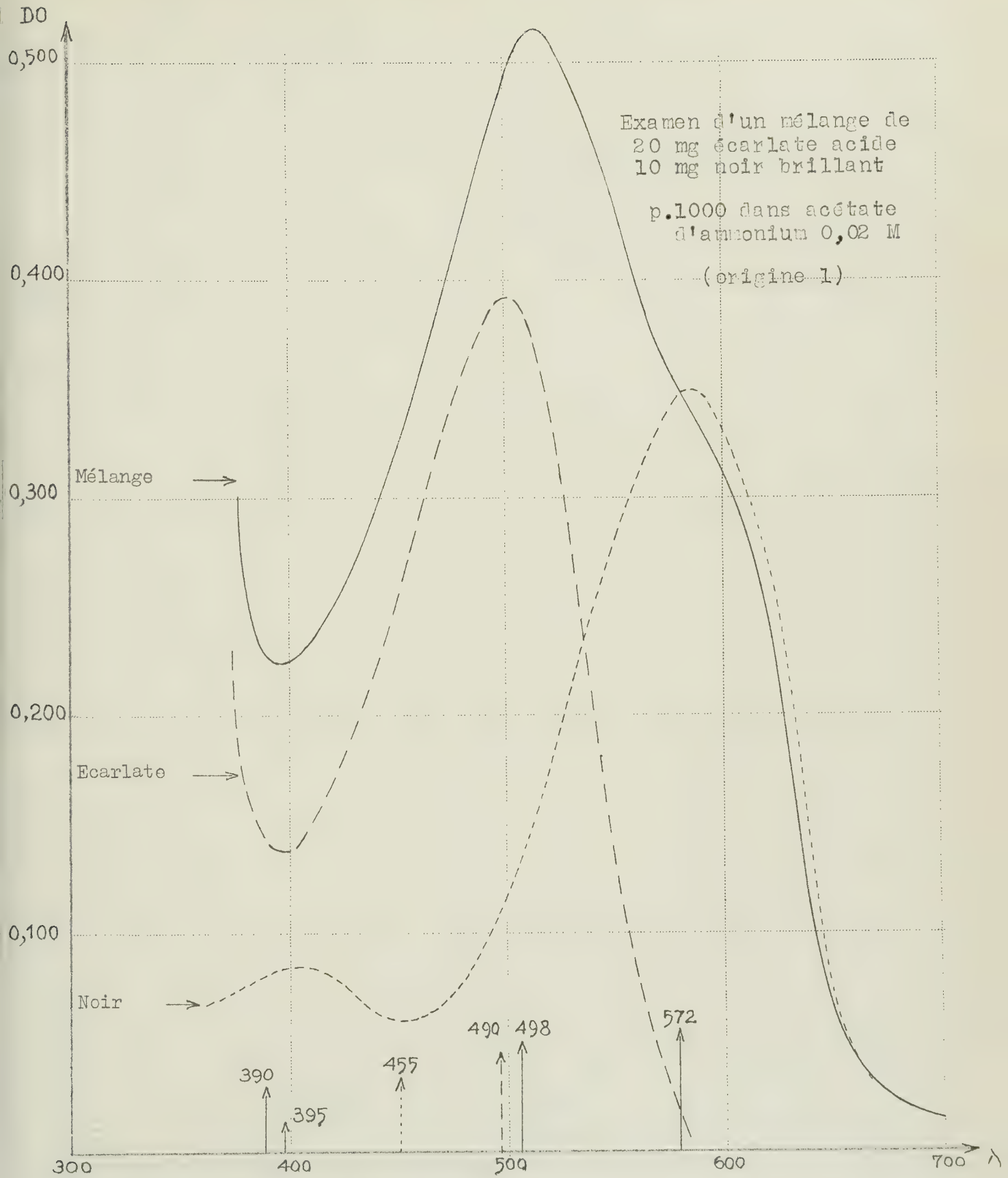


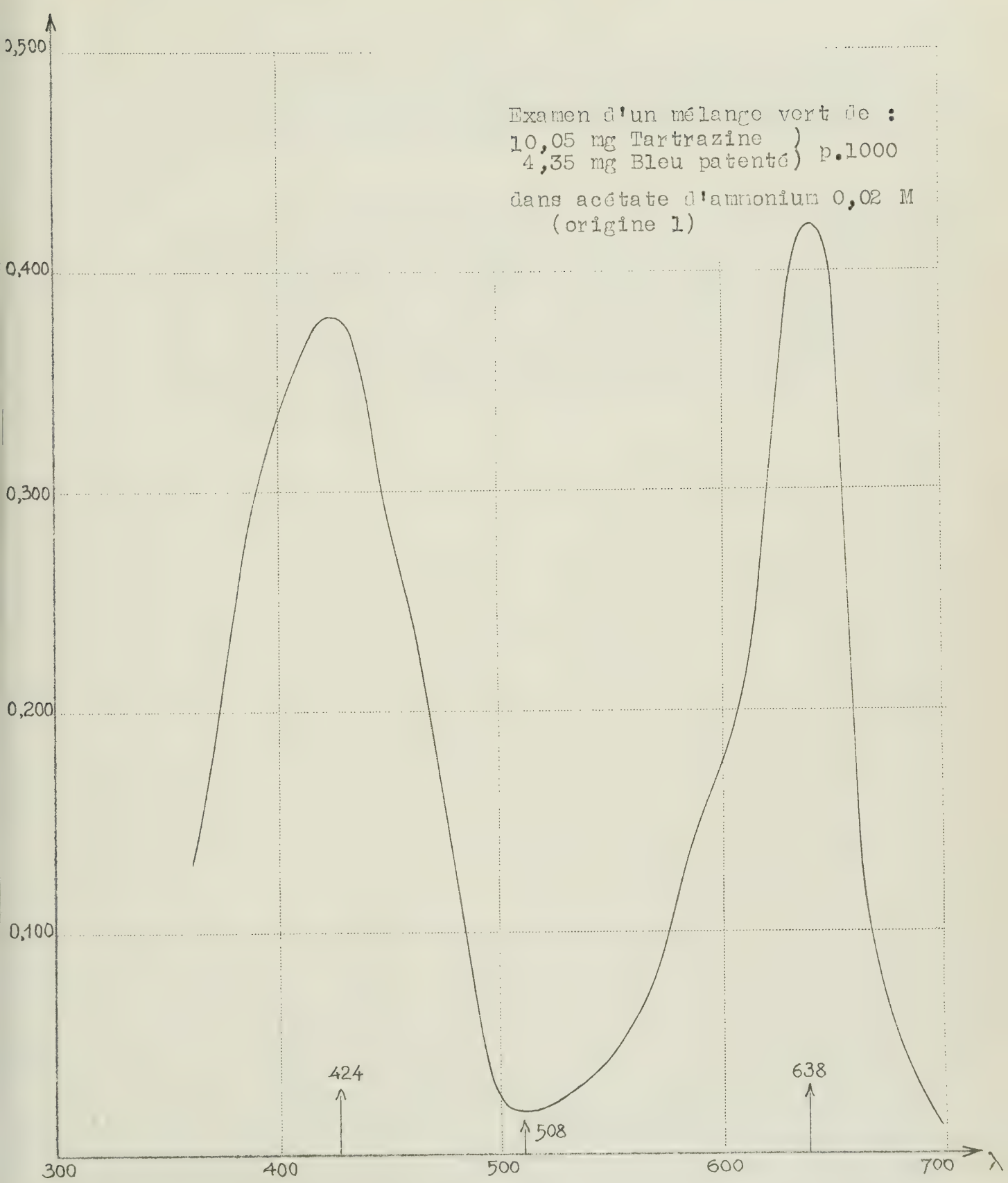
VERT ACIDE BRILLANT - VERT LISSAMINE

10 mg p.1000 dans acétate d'ammonium 0,02 M


DO
0,400
0,300
0,200
0,100
VERT SULFACIDE 3B - VERT LAINE S
2,5 mg p.1000 dans acétate d'ammonium 0,02 M
240
300
630
200
300
400
500
600
700
λ
140.


DO
0,500
0,400
0,300
0,200
0,100
ACIDE PICRIQUE
5 mg p.1000 dans
acétate d'ammonium 0,02 M
285
356
EI % 1cm = 130
= 680
200
300
400
500
600
λ


DO
0,500
0,400
0,300
0,200
0,100
Examen d'un mélange de
20 mg écarlate acide
10 mg noir brillant
p.1000 dans acétate
d'ammonium 0,02 M
(origine 1)
Mélange
Ecarlate
Noir
390
395
455
490
498
572
300
400
500
600
700
λ


0,500
0,400
0,300
0,200
0,100
Examen d'un mélange vert de :
10,05 mg Tartrazine
4,35 mg Bleu patenté
p.1000
dans acétate d'ammonium 0,02 M
(origine 1)
424
508
638
300
400
500
600
700
λ

Nous avons reporté sur les tableaux 33 et 34 les longueurs d'ondes des maximums et des minimums d'absorption pour chacun des colorants examinés ; sur le tableau 32 nous avons reporté la valeur du E 1% 1 cm déterminé au maximum d'absorption.

Nous remarquerons que ces valeurs correspondent aux échantillons commerciaux que nous avons reçus : elles sont donc des "valeurs actuelles", dépendant de sa concentration dans le mélange et de l'état de conservation du colorant commercial, en particulier de la variation possible de son état hygrométrique, qui est assez influençable par l'humidité atmosphérique, étant donné la présence fréquente de sulfate de sodium comme diluant. Nous verrons dans la troisième partie de cette étude comment rapporter ces valeurs au colorant pur.

TABLEAU 32

E 1% 1cm DES COLORANTS COMMERCIAUX (1) ETUDIES A LEUR MAXIMUM D'ABSORPTION DANS LE VISIBLE

	origines :					
	I	Ibis	2	3	4	5	6
1-Ecarlate	198		186	188	194		193
2-Azorubine....	285		300	400	206		208
3-Coccine	250		255	251	256	240	252
4-Amaranthe ...	256		303	253	251	211	243
5-Erythrosine..	627	1004		1031			801
6-Alizarine ...	113		114				
7-Jaune soleil.	365	424	368	373		416	404
8-Jaune acide..					427	433	447
9-Tartrazine...	336	475	368	276			300
10-Chrysoïne ...	825		1010	821	514		
11-Jaune quinol.	435			592			316
12-Indigotine ..	294		297	368			278
13-Bleu patenté.	970,5		1127	1132			1400
15-Noir brillant	336		327	259	267		
Non officiels							
≠ 1 Orangé xyl.	354						
≠ 1 Ponceau 2R				290			
≠ 4 Ponceau 6R					171		
≠ 4 Rouge cerise					197		
≠ 7 Orange GGL					326	284	
Jaune naphtol	413 400						
Vert lissamine	265 53 UV:77						

(1) Echantillon commercial : c'est à dire renfermant une proportion variable de charges ou diluants.

TABLEAU 33

LONGUEURS D'ONDE DES MAXIMUMS D'ABSORPTION DANS LE VISIBLE DES COLORANTS ETUDIES (en millimicrons)

	origines : I	Ibis	2	3	4	5	6
I-Ecarlate	490		489	489	489		489
2-Azorubine.....	515		515	515	515		515
3-Coccine	507		507	507	507	507	507
4-Amaranthe	520		519	519	520	519	520
5-Erythrosine ..	524	524		524			524
6-Alizarine	520		522				
7-Jaune soleil..	481	482	482	482		482	482
8-Jaune acide...					386	386	386
9-Tartrazine....	426	426	429	426			428
10-Chrysoïne	428		428	428	428		
11-Jaune quinol..	415			415			415
12-Indigotine ...	612		612	610			610
13-Bleu patenté..	640		640	640			640
15-Noir brillant	572		572	572	570		
Non officiels :							
≠ 1 Orange xyl.	495						
≠ 1 Ponceau 2R				500			
≠ 4 Ponceau 6R					520		
≠ 4 Rouge cerise					505		
≠ 7 Orange GGL					475	475	
Jaune naphtol	426 395						
Vert lissamine	630 425 UV 317						

TABLEAU 34

MINIMUMS D'ABSORPTION DANS LE VISIBLE OU LE PROCHE ULTRA-VIOLET DES COLORANTS COMMERCIAUX

(sur les colorants de l'Origine I)

	Longueur d'onde	E 1% 1 cm	
1 - Ecarlate	395	69	
2 - Azorubine	370	58	
3 - Coccine	375	35	
4 - Amaranthe	380	48	
5 - Erythrosine	380	≠0	
6 - Alizarine	400	15	
7 - Jaune soleil	350	40	
8 - Jaune solide	300	86	(origine 4)
9 - Tartrazine	310	25	
10 - Chrysoïne	315	36	
11 - Jaune quinoléine	340	10	
12 - Indigotine	395 à 470	16	
13 - Bleu patenté	440 à 500	≠0	
15 - Noir brillant	455	56	

Non officiels :

≠ 4 - Ponceau 6R	390	31	(origine 4)
≠ 4 - Rouge cerise	350	35	(origine 4)
≠ 7 - Orange GGN	345	48	(origine 4)
Jaune naphtol	405 330	375 74	
Vert lissamine	(vers 500 (vers 350	env. 3 env. 7	

T R O I S I E M E P A R T I E

E T U D E S P E R S O N N E L L E S

RECHERCHES EXPERIMENTALES EN VUE DU DOSAGE DES DIVERS COLORANTS ALIMENTAIRES ET PHARMACEUTIQUES

Chapitre 6 - Considérations générales sur le dosage des colorants.

Chapitre 7 - Diverses méthodes de dosages chimiques.

Chapitre 8 - Détermination spectrophotométrique de l'extinction spécifique des colorants purs.

CHAPITRE VI

CONSIDERATIONS GENERALES SUR LE DOSAGE DES COLORANTS

Nous avons expliqué antérieurement pourquoi les colorants à usages alimentaire ou pharmaceutique n'étaient pas purifiés au même degré que les produits chimiques classiquement employés en pharmacie, du moins quantitativement sinon qualitativement, et nous avons précisé que la législation française leur tolère 40% au maximum d'impuretés, dont les composants sont par ailleurs précisés et limités. C'est dire que les colorants commerciaux sont d'une pureté située entre 60 et 100%. Il est évident qu'il est intéressant, sinon indispensable, pour l'analyste de connaître ce "degré de pureté". Les méthodes sont assez diverses; elles sont à l'heure actuelle fort mal connues :

- Souvent l'on procède à une série de dosages des impuretés majeures, c'est-à-dire des charges et diluants, et à celle de l'eau ("perte à la dessiccation" déterminée à l'étuve à 135º à poids constant). On en déduit par différence la proportion de colorant pur.

Mais dans ce cas plusieurs problèmes se posent :

- les diluants autorisés sont plus ou moins hygroscopiques, certains l'étant de façon plus importante comme le sulfate de sodium desséché, de sorte que l'humidité du produit commercial peut varier dans le temps dans d'assez larges limites entre 0 et 10% (maximum généralement admis), si l'on ne prend pas garde d'en assurer la stabilité par des emballages étanches. La proportion relative de colorant pur dans le composé commercial varie alors selon le degré d'humidité de celui-ci. Ce point n'a pas été envisagé ni défini par la législation française, qui précise seulement que "les matières de charge ne doivent pas ex-

céder 40%", mais sans indiquer si c'est par rapport au produit commercial "tel que livré" ou par rapport au "produit supposé anhydre". Certains textes étrangers rapportent la pureté des colorants au produit supposé anhydre (USP XVI, p. 37 pour l'amaranth); mais il convient de préciser que, dans ce dernier cas, il s'agit d'un produit à pureté élevée (supérieure à 90%).

Dans la présente étude, tous les résultats correspondent aux colorants commerciaux tels qu'ils nous ont été livrés et conservés en flacons étanches.

- les diluants et charges autorisés peuvent être de nature variable :
  - minérale (sulfate ou chlorure de sodium),
  - organique (amidon, sucre)

seuls ou associés les uns aux autres, sans compter les produits non autorisés pouvant avoir été éventuellement ajoutés. Avant de doser ces composés, il convient au préalable d'en déterminer la nature, opération rendue souvent fort délicate, étant donné la présence de forte proportion de colorant : onn'est ainsi jamais certain d'avoir caractérisé tous les constituants présents, de sorte que le calcul est très aléatoire et risque de conduire à des erreurs d'appréciation graves, le constituant non perçu étant compté comme du colorant pur.

On pourrait, comme le font certains, doser les chlorures et les sulfates et ajouter aux valeurs trouvées le taux d'humidité : ceci est un indice permettant une "appréciation" et non un procédé sérieux. Le dosage des chlorures est relativement aisé, en opérant par potentiométrie, celui des sulfates en revanche est plus délicat, lors de la précipitation de ceux-ci par le chlorure de baryum, on peut avoir des réactions parasites de précipitation des sulfonates; si l'on opère par l'intermédiaire des cendres (qui éliminent le colorant), le soufre de la molécule colorante, transformé en sulfate, conduit à un résultat par excès.

Par ailleurs, la simple estimation des cendres ne peut pas être prise en considération. A partir d'une certaine température, les chlorures disparaissent par volatilisation; de plus, la reconstitution par le calcul des éléments chimiques minéraux formés de l'union d'anions et cations est encore plus délicate.

Il apparait donc que la seule méthode rationnelle consiste à doser la "partie noble" du mélange, c'est-à-dire, le colorant pur lui même. Mais on se heurte souvent à des difficultés dûes à la variété des méthodes utilisables selon le produit étudié et aux modes opératoires parfois assez délicats, dont nous verrons plus loin les raisons.

Il nous a donc semblé intéressant de procéder pour notre étude du dosage particulier du colorant pur à deux séries de méthodes d'investigations, qui constituent la base de cette troisième partie :

1º - Dosages chimiques, on utilise divers modes opératoires selon le colorant en cause. Ceux-ci nécessitent le plus souvent la mise en oeuvre de montages ou appareillages compliqués ou délicats, qui en excluent l'utilisation pour de nombreux laboratoires ou rendent celle-ci trop onéreuse si elle n'est pas pratiquée journellement et en série. Ces méthodes sont cependant spécifiques le plus souvent et nous les avons utilisées comme méthodes de référence pour la détermination de la pureté de nos colorants.

2º - Déterminations spectrophotométriques de l'extinction spécifique au maximum d'absorption caractéristique dans le spectre visible. Les études à ce sujet sont à l'heure actuelle très insuffisantes et, dans la plupart des cas, cette valeur caractéristique dite de E1% 1 cm du colorant pur n'a pas été établie avec certitude pour la presque totalité des colorants. Après avoir vérifié par chromatographie la pureté des colorants essayés et procédé à leur dosage chimique au moyen des méthodes de référence, nous avons été en mesure de déterminer la valeur du E1% 1cm du colorant pur, valeur que l'on peut ensuite exploiter pour calculer la teneur en colorant pur d'un colorant commercial. L'avantage d'une telle méthode spectrophotométrique est évident : elle est rapide et actuellement à la portée de tout laboratoire. Nous indiquons les valeurs moyennes des E1% 1cm des divers colorants alimentaires et pharmaceutiques autorisés en France, au titre de colorant pur. De plus nous indiquons les valeurs minimales correspondant à une pureté de 60%. Ces dernières valeurs permettent aux utilisateurs ne désirant pas calculer exactement la pureté d'un produit qu'ils reçoivent, de savoir cependant très rapidement s'il est conforme à la législation au point de vue "richesse colorante" ou non.

Dans d'assez nombreux cas (dragéification notamment) l'addition des colorants est faite de façon relativement approximative ; dans d'autres, en particulier dans ceux des

sirops et des comprimés, il est important que la dose de matière colorante pure introduite soit toujours aussi constante que possible. Il est de même nécessaire de connaître la teneur en colorant pur des substances reçues. Au contraire, si l'on a procédé à cette détermination, il sera aisé de modifier éventuellement un "dosage de fabrication" en fonction du résultat de cette analvse, afin de ne pas ajouter trop ou trop peu de colorant pur, et par là même de régulariser une fabrication.

CHAPITRE VII

DIVERSES METHODES DE DOSAGES CHIMIQUES

On peut schématiquement répartir celles-ci en trois groupes s'appliquant à des colorants différents :

- dosage par réduction par le trichlorure de titane,
- dosages par séparation adéquate du colorant pur et pesée,
- dosage par analyse élémentaire.

A - DOSAGE PAR REDUCTION PAR LE TRICHLORURE DE TITANE

Colorants étudiés par cette méthode :

Les colorants azoïques, ceux dérivés du triphénylméthane et les indigoïdes sont facilement réduits par le trichlorure de titane, ce qui nous a permis de doser la teneur en colorant pur des composés suivants de ces trois groupes nous intéressant dans la présente étude :

- Azoïques (Ecarlate acide (1)
  (Azorubine (2)
  (Coccine (3)
  (Amaranthe (4)
  (Jaune soleil (7)
  (Jaune acide (8)
  (Tartrazine (9)
  (Chrysoïne (10)
- Bis-azoïque Noir brillant (15)
- Indigoïde Indigotine (12)

- Dérivé triphénylméthanique : Bleu patenté (13)

Nous y avons également adjoint les dérivés voisins suivants :

- Azoïques : (Ponceau 2R (≠ 1)
(Ponceau 6R (≠ 4)
(Rouge cerise (≠ 4)
(Orange GGL (≠ 7)

- Nitré : Jaune naphtol

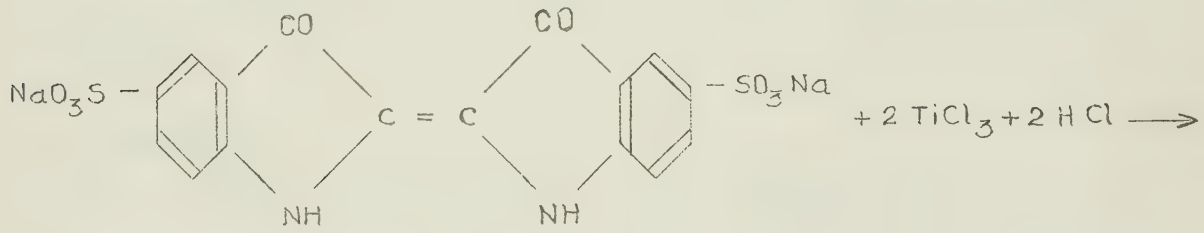
Principe de la méthode :

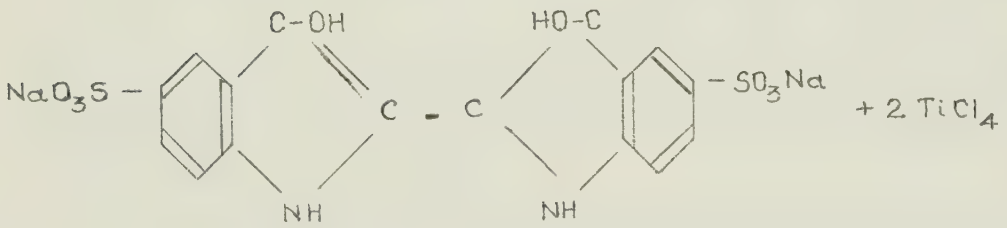
Les réactions d'oxydo-réduction, qui sont à la base de ces dosages peuvent être résumées comme suit :

1) Cas des azoïques :

$$R - N = N - R' + 4\ TiCl_3 + 4\ HCl \longrightarrow 4\ TiCl_4 + R-NH_2 + R' - NH_2$$

2) Cas des indigoïdes :





3) Cas des dérivés du triphénylméthane :

$$(X)_3OH + 2\ TiCl_3 + 2HCl \longrightarrow 2\ TiCl_4 + (X)_3H + H_2O$$

Le procédé consiste à mettre en solution aqueuse convenablement tamponnée une prise d'essai exactement pesée du colorant à doser, puis à procéder au dosage par une solution titrée de trichlorure de titane, en atmosphère inerte d'anhydride carbonique; la fin de la réaction est la plupart du temps marquée par une décoloration ou un changement de couleur du milieu, le colorant étant son propre indicateur.

Il est certain qu'on peut reprocher à cette méthode d'être très générale et de ne pas doser uniquement le colorant. Néanmoins elle donne des résultats très fidèles et sûrs et permet de confirmer ceux des dosages spectrophotométriques. Dans le cas de colorants alimentaires et pharmaceutiques, qui sont spécialement purifiés, elle peut très bien être appliquée avec sécurité.

Technique

Nous avons adopté le mode opératoire officiel de l'AOAC (Association of official agricultural chemists) (55). Cette méthode est d'utilisation courante aux Etats-Unis. En France, elle n'est guère pratiquée que par les fabricants de matières colorantes, alors que la Pharmacopée américaine la prescrit également pour certains dosages de produits pharmaceutiques (amaranth par exemple), l'USP XVI donnant par ailleurs un mode opératoire résumé de cette méthode.

1) Réactifs :

Solution de trichlorure de titane environ 0,1 N :

A 100 ml de solution de trichlorure de titane pur pour analyses à 15% (produit commercialisé par Prolabo), ajouter 75 ml d'acide chlorhydrique pur et diluer à 1000 ml avec de l'eau distillée récemment bouillie : on a ainsi une solution approximativement 0,1 N qu'on introduit dans un flacon sous atmosphère d'hydrogène et laisse au repos pendant deux jours à l'obscurité pour l'absorption de l'oxygène dissous éventuel.

Déterminer le titre exact de cette solution comme suit :

Dans une fiole de 500 ml, introduire 3 g de sulfate ferreux ammoniacal (sel de Mohr), 50 ml d'eau distillée ré-

cémment bouillie et 25 ml d'acide sulfurique à 40% (p/v) en faisant passer dans l'ensemble un léger courant de gaz carbonique. Ajouter exactement 40,00 ml de solution de bichromate de potassium de titre t exactement connu, voisin de 0,1 N. Ajouter la solution de trichlorure de titane à titrer jusqu'aux environs du point d'équivalence théorique, puis ajouter rapidement 5 g. de thiocyanate d'ammonium et terminer le titrage jusqu'à décoloration complète, soit n ml la chute de burette.

Le titre N de la solution de trichlorure de titane est donné par la relation :

$$N = \frac{40 \times t}{n}$$

Indicateur de virage:

Pour de nombreux colorants, le point final du dosage est indiqué par une décoloration très nette ou un changement de couleur (à la goutte près) de la solution du colorant lui-même ; c'est pourquoi l'emploi d'un dispositif potentiométrique est inutile, et n'apporte aucune précision supplémentaire. Aussi nous sommes nous contentés, pour les colorants changeant bien de couleur, d'apprécier visuellement le virage.

Cependant, pour certains colorants (tartrazine), le changement de coloration est lent et imprécis : le terme du virage n'est pas perceptible ; on doit alors recourir à un titrage par retour au moyen du bleu de méthylène :

Dans ce dernier cas, on dépasse le point d'équivalence en ajoutant un faible excès de solution de trichlorure de titane, que l'on dose par retour avec une solution préalablement titrée de bleu de méthylène (par rapport au trichlorure de titane).

Tartrate acide de sodium pur : on ajoute 10 g de ce produit pulvérulent à chaque solution à doser, afin de régler le pH. Dans certains cas, il faut porter la quantité à 20 g.

2) Montage de l'appareillage :

L'appareillage, dont le schéma de montage est donné plus loin, est essentiellement constitué par une fiole conique de 500 ml servant au dosage proprement dit, dis-

posée sur un agitateur électromagnétique, et comportant un bouchon de caoutchouc à trois orifices laissant passer :

- l'arrivée d'un courant d'anhydride carbonique, produit par l'évaporation lente spontanée de neige carbonique contenue dans un flacon avec dispositif manométrique, ce qui assure un milieu constamment dépourvu d'oxygène pendant tout le dosage.

- une sortie permettant l'évacuation de l'excès d'anhydride carbonique.

- la pointe de la burette servant à l'addition du réactif titrant au trichlorure de titane ou du réactif de titrage en retour au bleu de méthylène.

Par ailleurs, le réactif titrant au trichlorure de titane est renfermé dans un flacon protégé en permanence de la lumière par un cache noir, afin d'éviter toute variation du titre sous l'influence de cette dernière. En outre, il est établi une faible pression permanente d'hydrogène sur le réactif, grâce à la détente ménagée de ce gaz comprimé dans une bouteille et régularisée par un manomètre à mercure.

La solution titrante est introduite au fur et à mesure des besoins dans la burette de titrage par un dispositif d'alimentation adéquat. La burette est de 50 ml, graduée au dixième de ml.

3) Mode opératoire

Peser exactement, au dixième de mg près, une quantité de colorant à doser variable selon le poids moléculaire de ce dernier et le facteur d'équivalence indiqué au tableau 35, l'introduire sans pertes dans la fiole conique de 500 ml devant servir au titrage, en dissolvant dans environ 150 ml d'eau distillée. Ajouter environ 10 g. de tartrate acide de sodium pulvérisé et chauffer jusqu'à dissolution complète, puis porter aux environs de 80-90º. Disposer le bouchon de l'appareillage sur la fiole et, après quelques minutes pour saturer l'atmosphère de la fiole en anhydride carbonique, procéder au titrage par la solution de trichlorure de titane, sous agitation magnétique : la température de la solution doit être d'environ 70º pendant le dosage.

Le virage, dans la plupart des cas, se fait à la goutte près, il est très net.

Remarquons que le titrage des colorants doit être effectué dans les 6 heures suivant leur mise en solution : ceci signifie que le titrage d'une solution ancienne de colorant est peu significatif, des altérations ayant pu intervenir, qui faussent complètement les résultats analytiques.

Dosage en retour (cas particulier de la tartrazine)

Après un premier essai rapide, afin de juger approximativement le point d'équivalence, procéder à un deuxième dosage en ajoutant une quantité de solution de trichlorure de titane correspondant à l'équivalence plus environ 3 ml; titrer alors l'excès de trichlorure de titane ajouté par addition à l'aide d'une deuxième burette d'une solution de bleu de méthylène titrée, jusqu'à apparition brutale d'une coloration vert franc (dûe à la superposition des colorations jaune et bleue de la tartrazine et du bleu de méthylène); retrancher l'équivalence en trichlorure de titane de la quantité de solution de bleu de méthylène ajoutée en retour.

Résultats expérimentaux

Les facteurs de titrage des divers colorants alimentaires et pharmaceutiques que nous avons étudiés sont donnés dans le tableau 35, où nous avons groupé dans les diverses colonnes, leurs poids moléculaires, l'équivalence du colorant en trichlorure de titane et l'ordre de grandeur des prises d'essai à prélever pour avoir une précision suffisante des résultats; le nombre de ml de solution 0,1 N de trichlorure de titane employé pour un dosage doit toujours être d'au moins 20 ml.

Les valeurs que nous avons obtenues pour les divers colorants commerciaux d'origines différentes sont consignées dans le tableau 36 et représentent la moyenne de deux ou plusieurs essais. Elles sont exprimées en pourcentage de colorant pur pour l'échantillon examiné.

Notons ici quelques précisions et observations au sujet de certains de ces dosages :

- les virages se font en général à la goutte et se traduisent, tantôt par une décoloration complète, tantôt par un changement de couleur (virage du bleu, noir ou rouge au jaune pâle), très brutal, et toujours nettement perceptible, sauf dans le cas de la tartrazine.

- la coccine, donne lieu à une floculation aussitôt après le virage, mais ne le perturbe pas.

- le jaune acide, vire très brutalement, sans atténuation préalable de la teinte de la solution, du jaune net à l'incolore complet.

- la chrysoïne, très peu soluble à froid (ce qui nécessite un chauffage préalable plus long), présente unvirage difficile à percevoir; vers le point de virage présumé, il faut procéder à des allusions à la goutte et attendre au moins 20 secondes entre chaque affusion, tout en laissant fonctionner l'agitation magnétique; sinon on dépasse le point de virage de plusieurs dixièmes de ml.

- l'indigotine, présente un virage à la goutte, et donne immédiatement après un précipité jaune brun abondant ; le virage doit être surveillé attentivement vers la fin du dosage. Il est bon d'ajouter une dose plus importante de tartrate acide de sodium (15 à 20 g)

- le jaune naphtol, donne lieu au début du dosage à un renforcement de la coloration de sa solution (dû à la réduction du premier groupement nitré de sa molécule), puis il se décolore complètement lorsque le deuxième groupement nitré est réduit.

Critique de la méthode

Avantages :

- le schéma de montage de l'appareillage proprement dit est relativement simple et peu couteux,

- le dosage proprement dit est rapide; mais il doit être effectué en série pour être rentable, sinon les opérations annexes de montage et de titrage de la solution de trichlorure de titane allongent notablement la durée de l'opération.

- la précision des résultats est bonne ; les valeurs que nous avons obtenues lors de deux dosages d'un même colorant sont concordantes à moins de 0,5% près dans la presque totalité des cas; seules les valeurs moyennes sont indiquées dans le tableau récapitulatif nº 36 de la présente étude.

TABLEAU 35

DOSAGES DES COLORANTS AU TRICHLORURE DE TITANE

	Poids moléculaire	Equivalence d'1 ml de $TiCl_3$ 0,1 N en colorant pur	Correspondance d'1 g colorant pur en ml de $TiCl_3$ 0,1 N	Prise d'essai approximative du colorant commercial à doser, en g.
I - Ecarlate	470,1	11,75	85,1	0,5
≠1 - Ponceau 2R	470,1	11,75	85,1	0,5
2 - Azorubine	502,4	12,56	79,6	0,6
3 - Coccine	604,5	15,11	66,2	0,7
4 - Amaranthe	604,5	15,11	66,2	0,7
≠4 - Ponceau 6R	706,5	17,66	56,6	0,8
≠4 - Rouge cerise	502,5	12,56	79,6	0,6
7 - Jaune soleil	452,4	11,31	88,4	0,5
≠7 - Orange GGL	452,4	11,31	88,4	0,5
8 - Jaune acide	401,1	10,03	99,7	0,4
9 - Tartrazine	534,4	13,36	74,9	0,7
10 - Chrysoïne	316,3	7,91	126,4	0,4
Jaune naphtol	358,2	29,85	33,5	1,2
12 - Indigotine	466,4	23,32	42,9	1
13 - Bleu patenté	1159,4	28,98	34,5	1,2
15 - Noir brillant	867,7	10,845	92,2	0,5

TABLEAU 36 .

RESULTATS DES DOSAGES CHIMIQUES AU TRICHLORURE DE TITANE

	origines :						
	1	1bis	2	3	4	5	6
I-Ecarlate acide	65,94		62,86	64,24	65,96		65,77
1- Ponceau 2R	49,35			49,35			
2-Azorubine	56,15		57,40	75,39	39,51		40,73
3-Coccine	56,25		58,57	55,40	56,68	54,51	58,57
4-Amaranthe	54,42		64,83	52,36	52,32	44,51	52,0
4-Ponceau 6R					49,08		
4-Rouge cerise					41,22		
7-Jaune soleil	64,81	74,92	65,34	66,12		73,94	71,44
7-Orange GGL					68,45	58,57	
8-Jaune acide					67,27	66,83	69,26
9-Tartrazine	63,61	89,74	67,68	50,80			55,67
10-Chrysoïne	65,67		77,50	71,59	41,97		
Jaune naphtol	85,90						
12-Indigotine	65,81		64,72	82,82			62,17
13-Bleu patenté	44,8		54,23	53,28			70,50
15-Noir brillant	60,51		60,06	46,76	47,15		

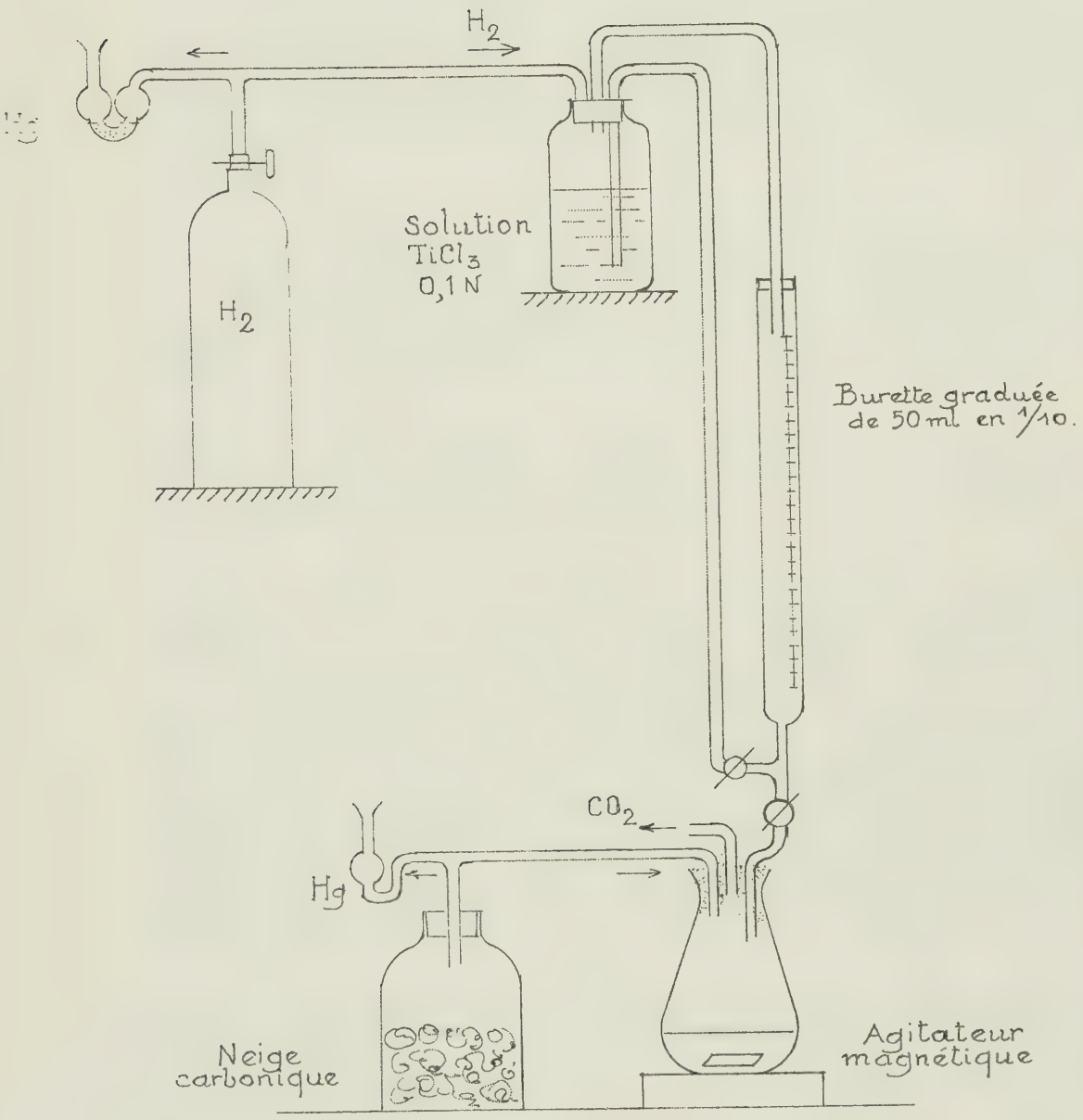


Schéma du montage pour le dosage des colorants
au trichlorure de titane 0,1 N

Inconvénients

- l'inconvénient majeur de la méthode réside dans la nécessité d'emploi de deux fluides gazeux (hydrogène et anhydride carbonique), dont le premier est d'une utilisation particulièrement délicate. Aussi la méthode n'est pas aisément vulgarisable, malgré sa précision, et de nombreux utilisateurs reculent devant l'emploi dangereux de l'hydrogène ou devant la difficulté de réaliser le montage de l'appareil pour seulement un ou deux dosages éventuels.

- par ailleurs, le réactif titrant est instable, et, même conservé à l'abri de la lumière et en flacons étanches, il doit être retitré tous les jours, sinon les erreurs peuvent être importantes. De toute manière, on doit conserver la réserve de réactif à l'abri de la lumière par un cache noir approprié,

- bien que théoriquement simple dans son mode opératoire, la présente méthode nécessite une certaine habitude et le recours à quelques artifices ou appréciations, qui ont été antérieurement signalés.

- enfin, certains reprochent à cette méthode de doser seulement un pouvoir de réduction, qui peut ne pas correspondre au seul colorant et être partiellement attribué à des intermédiaires de fabrication. Or, dans le cas présent, les colorants alimentaires et pharmaceutiques sont suffisamment purifiés pour que cette objection ne soit guère à retenir. Nos résultats personnels démontrent une concordance souvent remarquable pour plusieurs échantillons d'un même colorant d'origines diverses lorsqu'on les compare aux résultats spectrophotométriques. Mais il ne peut en être déduit une certitude pour n'importe quel échantillon de colorant commercial, éventuellement insuffisamment purifié.

Cette méthode ne saurait en aucun cas permettre de doser un colorant au sein d'un mélange complexe, comme un médicament galénique, par exemple, de même que des colorants en mélange.

Par ailleurs, pour un colorant qui présenterait des anomalies de Rf ou de réactions colorées spécifiques, on peut toujours craindre que les résultats de calculs basés sur leséquivalences théoriques soient faux, s'il ne s'agit pas du corps proprement dit, mais d'un composé voisin, à poids moléculaire différent. En outre, on peut craindre aussi la présence d'intermédiaires de fabrication venant fausser le dosage en donnant des résultats par excès, ce qui ne peut se produire par la méthode spectrophotométrique que nous étudions dans le chapitre suivant.

B - DOSAGES PAR SEPARATION ADEQUATE ET PESEE

a) Cas de l'érythrosine

Les diverses méthodes chimiques qui ont été proposées pour doser l'érythrosine n'utilisent pas la présence d'iode dans la molécule, mais sont basées sur l'isolement de l'acide érythrosique par précipitation en milieu acide, puis pesée. Certains (IVº Rapport du Comité d'experts de la F A O) proposent la précipitation par l'acide nitrique, d'autres (méthode officielle de l'A O A C) par l'acide chlorhydrique. Nous avons retenu ce dernier, la précipitation étant meilleure et surtout la filtration plus commode et plus régulière. Nous avons adopté un mode opératoire légèrement modifié sur quelques points de détails :

Mode opératoire :

Dans un vase à précipiter de 250 ml, introduire environ 0,5 g de colorant exactement pesé au mg près, soit P, et 50 ml environ d'eau distillée. Porter à l'ébullition et ajouter alors goutte à goutte 25 ml d'acide chlorhydrique à 2% (v/v), en maintenant à l'ébullition pendant 3 minutes. Laisser sur un bain marie bouillant pendant plusieurs heures afin de bien agglomérer le précipité d'acide érythrosique. Après refroidissement lent, filtrer sur creuset en verre fritté de porosité 4, préalablement desséché et taré. Laver par de l'acide chlorhydrique à 0,5% (v/v), puis deux fois avec 10 ml d'eau distillée. Dessécher à l'étuve à 135º pendant 3 heures. Après refroidissement en dessicateur, peser, soit p le poids du précipité recueilli.

Colorant pur %, en sel sodique à 1 OH_2 = $\frac{p \times 1,074}{P}$

Si le produit commercial est le sel potassique (assez rare) modifier la valeur d'équivalence en conséquence.

Résultats :

Nous avons obtenu par cette méthode des résultats très concordants d'un essai à l'autre, à moins de 1% d'erreur, sous réserve de bien respecter les conditions de la précipitation et surtout d'agglomération du précipité, sinon la filtration est difficile et longue. Nous avons ainsi obtenu les valeurs suivantes pour l'érythrosine de quatre origines examinées:

I	I bis	3	6
56,28	87,26	89,56	72,42

Ajoutons que nous avions antérieurement vérifié que tous les échantillons examinés étaient des dérivés sodiques.

b) Cas de l'Alizarine :

L'A.O.A.C. propose une méthode de dosage de l'alizarine par extraction à l'éther après hydrolyse chlorhydrique du produit commercial. Cette méthode ne nous a pas donné de résultats valables, l'extraction du colorant après hydrolyse étant très longue pour être totale (plus de 15 extractions successives à l'éther) et les lavages ultérieurs à l'eau conduisant à une reprise ducolorant, qui fausse les résultats. Nous avons préféré, pour doser ce composé, opérer selon une méthode indirecte donnant des résultats concordants pour les deux produits d'origines différentes que nous avions à analyser et qui est décrite plus loin.

C - DOSAGES PAR ANALYSES ELEMENTAIRE

Il ne s'agit pas d'analyse élémentaire au sens exact des analystes, mais plus exactement d'une détermination des impuretés et de certains éléments caractéristiques constitutifs du colorant lui-même.

a) Cas de l'alizarine

L'alizarine employée comme colorant alimentaire ou pharmaceutique est un dérivé monosulfoné en bêta, mais pouvant renfermer des traces de dérivé monosulfoné en alpha, comme certains essais chromatographiques le confirment. La méthode pondérale extractive, que nous avons cité au paragraphe précédent ne donne pas satisfaction, et en l'absence de méthode pratique de dosage de ce composé, nous avons d'abord vérifié que les deux échantillons commerciaux dont nous disposions ne renfermaient comme charge que du chlorure de sodium, à l'exclusion de sulfate ou d'autres matières organiques. En outre, un essai par photométrie de flamme nous a montré que ces composés ne renfermaient que des traces infimes inappréciables de potassium, mais par contre une proportion importante de sodium.

Nous avons donc dosé les éléments suivants dans nos échantillons commerciaux :

- humidité, par dessication à l'étuve à 135º
- sodium, par photométrie de flamme
- chlore, par minéralisation nitro-permanganique exactement calquée sur la méthode de Laudat classique en chimie analytique biologique.

Ceci nous a permis de déduire par différence la teneur en colorant pur, sous réserve de la présence d'impuretés dont nous n'aurions pas décelé la présence. Nous avons ainsi obtenu :

	Origine 1	Origine 2
eau %	4,1	3,6
Chlorures en ClNa %	26,3	26,9
Total des impuretés %	30,4	30,5
Soit Colorant pur présumé .	69,6	69,5

Un dosage du soufre par précipitation et pesée à l'état de sulfate de baryum après minéralisation au peroxyde de sodium en bombe de Parr, nous a confirmé cette pureté présumée en colorant pur, soit une teneur de 6,16% en soufre de chacun des échantillons analysés.

b) Cas du jaune de quinoléine

Le jaune de quinoléine est formé théoriquement d'un mélange de composés mono et disulfonés dérivés de la quinophtalone et de la quinolylindandione, ce qui rend délicate la détermination précise du titre en colorants purs, puisque les proportions relatives de ceux-ci ne sont pas définies exactement, sinon par l'estimation chromatographique de l'importance des spots respectifs obtenus.

Etant donné que ce colorant peut renfermer jusqu'à 40% de charges et diluants légalement autorisés, nous avons recherché la nature de celles-ci pour les trois échantillons d'origines différentes que nous avions à analyser : nous avons constaté qu'elles étaient uniquement constituées de chlorure de sodium, à l'exclusion de sulfates. Le problème était donc simplifié : nous étions en présence d'un mélange de dérivés sulfonés et de chlorure de sodium, ayant

par ailleurs vérifié l'absence quasi-totale de potassium.

Nous avons donc, dans le cas présent, dosé les éléments suivants :

- humidité, par dessiccation à l'étuve à 135º
- chlorures, par la méthode de Laudat, et par potentiométrie (résultats concordants) et nous en avons déduit la teneur théorique du mélange en colorants purs :

	origine 1	origine 3	origine 6
Chlorures en ClNa %	29,3	16,4	48,5
Humidité %	6,9	7,0	5,1
Total de "non colorant"	35,2	21,4	53,6
Colorants purs %	64,8	78,6	46,4

Il est certain que la détermination de la proportion d'azote pourrait servir à calculer la proportion de dérivés mono et disulfonés, si l'on se reporte aux teneurs correspondantes indiquées page 25 . Nous avons tenté de la déterminer par minéralisation suivie d'un dosage par la méthode de Kjeldahl, mais les résultats étaient trop faibles, la minéralisation classique étant dans ce cas insuffisante pour ouvrir les cycles azotés.

CHAPITRE VIII

DETERMINATION SPECTROPHOTOMETRIQUE DE L'EXTINCTION SPECIFIQUE DES COLORANTS PURS

A - GENERALITES

Nous avons indiqué dans le tableau 32 les valeurs du E 1% 1 cm trouvées dans le cas des échantillons commerciaux (c'est à dire des colorants dilués dans une charge). Par ailleurs, les déterminations chimiques nous ont permis de connaître leur teneur en colorant pur. Nous avons donc, à partir de ces résultats, calculé pour chacun d'eux la valeur du E 1% 1 cm du colorant pur : le tableau 38 présente ces résultats. Inversement, à partir des valeurs du E 1% 1cm indiquées dans ce tableau 38 pour le colorant pur, on peut calculer la teneur en colorant d'un échantillon commercial : il suffit de déterminer le E 1% 1 cm de cet échantillon selon le procédé que nous avons décrit au chapitre V et de comparer les résultats.

Malgré les imperfections propres aux méthodes chimiques de référence, ainsi que nous l'avons signalé, nous avons été à même de constater la concordance de nos résultats chimiques et spectrophotométriques entre eux et avec les résultats indiqués par d'autres auteurs.

B - CAS DES DOSAGES AU TRICHLORURE DE TITANE

Nous avons ainsi obtenu par le calcul les valeurs indiquées au tableau 37, qui dénotent une concordance remarquable entre les divers échantillons d'un même colorant, même pour des productions de pays différents : celle-ci est presque toujours à moins de + 2% d'écart par rapport à la valeur moyenne calculée, parfois même à moins de + 1%; et seulement avec des divergences plus grandes pour deux composés : la chrysoïne et le bleu patenté.

TABLEAU 37

E 1% - 1cm DES COLORANTS PURS A LEUR MAXIMUM D'ABSORPTION DANS LE VISIBLE D'APRES LES RESULTATS DE LEUR ANALYSE CHIMIQUE AU TRICHLORURE DE TITANE

	origines							Valeur moy. calcul.	Limites extrêmes %
	I.	Ibis	2	3	4	5	6		
arlate	300,2		295,8	292,7	294,1		293,4	295,2	(+ 1,7 (- 0,8
orubine	507,6		522,6	530,5	521,4		510,7	518,6	(+ 2,3 (- 2,1
ccine	444,4		435,4	453,1	451,6	440,3	430,2	442,5	(+ 2,4 (- 2,8
aranthe	470,4		467,4	483,2	479,7	474,0	467,3	473,7	(+ 2,0 (- 1,3
une soleil	563,2	565,9	563,2	564,1		562,6	565,5	564,1	(+ 0,3 (- 0,3
une acide					634,8	647,9	645,3	642,7	(+ 0,8 (- 1,2
rtrazine	528,2	529,3	543,7	543,3			538,8	536,6	(+ 1,3 (- 1,5
rysoïne	1256		1303	1147	1225			1233	(+ 5,6 (- 6,9
ndigotine	447,0		458,9	444,3			447,1	449,3	(+ 2,1 (- 1,1
leu patenté	2166		2078	2125			1986	2089	(+ 3,7 (- 4,9
oir brillant	555,3		544,4	553,8	566,2			554,9	(± 1,9
on officiels :									
onceau 2R				587,6				587,6	
onceau 6R					348,4			348,4	
ouge cerise					477,9			477,9	
range GGL					476,2	484,9		480,5	± 0,9
aune naphtol	480,8							480,8	

On peut donc retenir les valeurs moyennes calculées comme valables, en les arrondissant à l'unité la plus proche, ceci d'autant plus que, pour la tartrazine, elle correspond sensiblement exactement à la valeur donnée par l'American official Association of Chemist (A O A C) : 536,6 pour 536. En outre nos résultats correspondent très sensiblement à ceux de Ditz (21) pour les quatre colorants suivants :

- Ecarlate acide ..... 295 pour 291
- Alizarine ..... 163 pour 161
- Jaune orangé ..... 564 pour 546
- Bleu patenté .....2089 pour 2083

C - CAS DU DOSAGE DE L'ERYTHROSINE

Nous avons ainsi obtenu par le calcul d'après la pureté analytique des échantillons examinés, les valeurs suivantes pour le E 1% 1 cm du colorant pur :

origines				Moyenne calculée	Ecarts
1	1 bis	3	6		
1114	1150	1151	1106	1130	(+ 1,8% (- 2,1%

D - CAS DE L'ALIZARINE ET DU JAUNE DE QUINOLEINE

Nous avons obtenu dans ces deux cas particuliers les valeurs suivantes pour le E 1% 1 cm du colorant pur :

	origines :				Moyenne calculée
	1	2	3	6	
Alizarine	162,3	164			163
j.quinoléine	671,3		753,2	681	(676 (753

On voit que, pour l'alizarine, les deux résultats concordent bien entre eux. Or Ditz (21) a précisément trouvé sur une alizarine spécialement purifiée une valeur de 161, donc très voisine de notre moyenne, dont la valeur peut donc être retenue.

En revanche, pour le Jaune de quinoléine, nous avons établi deux valeurs; les résultats de nos essais chromatographiques ont confrimé la différence de composition des origines 1 et 6 par rapport à 3 : en effet, nous avons déjà signalé que l'échantillon d'origine 3 est plus pur et ne présente que deux spots au lieu de trois. Néanmoins, comme la législation ne précise pas les proportions respectives des différents composants du colorant commercial, nous avons pensé qu'il serait plus raisonnable de prendre deux valeurs : 676 lorsqu'il s'agit d'un produit à 3 spots chromatographiques, 753 quand il s'agit d'un produit plus pur à 2 spots.

CONCLUSIONS DE NOS ESSAIS DE LA TROISIEME PARTIE

Nous estimons donc, à la suite des études et dosages que nous venons d'exposer que l'on peut retenir comme méthode rapide et sûre de détermination de la teneur en colorant pur des échantillons commerciaux la méthode spectrophotométrique qui a été précédemment exposée au chapitre V, à la condition d'utiliser toujours le même tampon de dissolution et de déterminer l'extinction spécifique au maximum d'absorption dans le visible.

Les valeurs du E 1% 1 cm des colorants purs sont données dans le tableau 38. Elles sont accompagnées des valeurs correspondantes pour les échantillons renfermant 60% de colorant. Ces dernières valeurs permettent immédiatement de juger si l'on est en présence d'un colorant conforme à la législation quant à son titre "colorant". Si l'on désire connaître le titre en colorant pur d'un échantillon commercial, il suffira d'effectuer une règle de trois d'après la lecture observée par comparaison avec la valeur que nous proposons pour le colorant pur.

TABLEAU 38

Résumé des valeurs proposées par nous à la suite de nos dosages pour les $E^{1\%}_{1\,cm}$ des colorants purs

	Pour colorant pur	Soit une valeur minimale pour un colorant commercial à 60% de pureté
I - Ecarlate	295	177
≠ I - Ponceau 2R	588	353
2 - Azorubine	519	311
3 - Coccine	442,5	265
4 - Amaranthe	474	284
≠ 4 - Ponceau 6R	348	209
≠ 4 - Rouge cerise	478	287
5 - Erythrosine	1130	678
6 - Alizarine	163	98
7 - Jaune soleil	564	338
≠ 7 - Orange GGL	481	289
8 - Jaune acide	643	386
9 - Tartrazine	537	322
10 - Chrysoïne	1261	757
11 - Jaune quinoléine	676 753	406 452
Jaune napthol	481	289
12 - Indigotine	449	270
13 - Bleu patenté	2089	1253
15 - Noir brillant	555	333

C O N C L U S I O N S

Nous nous sommes limités dans cette étude au problème de l'identification et du dosage de quelques colorants à usage pharmaceutique et alimentaire : ceux autorisés en France et quelques uns qui sont voisins. Etant donné le petit nombre d'entre eux admis pour cet usage en regard du nombre immense des colorants de synthèse à usages industriels et commerciaux, ce problème présente de sérieuses difficultés. Nous avons signalé, en effet, que les colorants autorisés commercialement accessibles ne constituent pas des matières premières pures mais sont en fait des mélanges renfermant des charges ou des diluants, dont le taux peut être variable sous réserve qu'il n'excède pas une certaine valeur maximale. Dans la matière première l'analyste doit donc caractériser d'abord la molécule de colorant, puis en déterminer sa teneur dans le mélange.

L'étude que nous avons effectuée nous a permis de mettre au point et de proposer quelques tests d'identification :

En premier lieu, on vérifie les caractères généraux des colorants :

- coloration propre de ceux-ci à la lumière naturelle et à la lumière de Wood,
- couleur de leurs solutions aqueuses,
- couleurs qu'ils communiquent à leurs solutions en fonction du pH,
- variations de coloration que causent à leurs solutions aqueuses l'addition de certains acides ou de lessive de soude, concentrés ou dilués,
- action des oxydants et des réducteurs sur la coloration

de leurs solutions,

- essais à la touche.

Ces divers moyens doivent être considérés comme des tests de triage et, de ce fait, ils doivent être complétés par des déterminations plus précises. A cet effet, nous nous sommes adressés à la chromatographie sur papier descendante et circulaire : cette méthode permet l'identification commode d'un colorant, à condition de l'effectuer par rapport à un échantillon étalon. De plus, si le colorant étudié est un mélange de plusieurs composés, la chromatographie permet de séparer chacun d'eux, sous réserve qu'ils soient tous chromophores en lumière naturelle ou en lumière de Wood.

Nous avons de plus mis au point une méthode basée sur les affinités tinctoriales des colorants pour diverses fibres textiles de natures très différentes les unes des autres, l'essai ayant lieu simultanément sur toutes les fibres. Les résultats obtenus montrent que cette méthode apporte, elle aussi, une preuve supplémentaire de l'identité d'un colorant et même de sa pureté (cas de mélanges).

Enfin la détermination de la courbe d'absorption dans le visible et dans l'ultra-violet permet de compléter les tests d'identification, le colorant étant caractérisé par ses maximums et ses minimums d'absorption. Le E 1% 1 cm n'a ici qu'une valeur relative puisqu'il s'agit d'un échantillon de colorant dilué dans un mélange inerte à un taux de dilution variable selon la fabrication.

Le dosage des colorants purs dans les matières premières commerciales présente quelques difficultés : les méthodes actuellement proposées sont généralement d'une réalisation délicate et longue et ne se prêtent pas à des dosages de routine ou applicables à tous les types de colorants autorisés. Après en avoir bien mis au point le mode opératoire, nous les avons utilisées comme Méthodes de référence. A partir des résultats que nous avons ainsi obtenus, nous avons mis au point une méthode spectrophotométrique : celle-ci a permis de déterminer et de calculer le E 1% 1 cm du colorant pur. A partir des valeurs obtenues, qui, pour certaines, correspondent à celles déterminées par d'autres auteurs, il est facile de déterminer la teneur en colorant pur d'une matière première qui le renferme à l'état dilué avec une charge.

Les divers tests qualitatifs et la méthode spectrophotométrique de dosage se sont révélés d'application générale au cas des colorants actuellement autorisés. Ils sont d'une réalisation simple et conduisent à une certitude quant à l'identification du colorant et à un résultat suffisamment précis quant à son titre dans un mélange commercial. Ils nous paraissent de ce fait propres à être appliqués avec profit par les analystes spécialisés dans le contrôle des produits alimentaires et pharmaceutiques.

Paris, le 7 décembre 1962

Vu le Doyen ,

Signé : G. VALETTE

Vu et permis d'imprimer
le Recteur de l'Académie de Paris

Signé :

B I B L I O G R A P H I E

(1) A. ANDERSON et C. MARTIN, Examen par chromatographie sur papier des colorants alimentaires autorisés, Anal. Chim. Acta, 1953, 8, 530.

(2) Arrêté du 25 mars 1958 modifiant l'arrêté du 28 juin 1912 relatif à la coloration des denrées alimentaires, Journal Officiel 9 avril 1958 et Ann. Fals. Fraudes, 1958, 51, 182.

(3) Arrêté du 21 janvier 1959 concernant l'Additif nº 15 au Codex Medicamentarius et à son premier Supplément : Colorants autorisés, Journal Officiel 29 janvier 1959 et Ann. Fals. Fraudes, 1959, 52, 89.

(4) F.J. BANDELIN et J.V. TUSCHHOFF, Chromatographie sur papier de quelques colorants "certifiés", J. Assoc. Off. Agric. Chemists U.S.A. 1960, 49, 302.

(5) R. BERNARD, Les matières colorantes dans l'industrie pharmaceutique des pays de la Communauté européenne économique. Journ. Pharm. Belgique, 1961, 16, 153.

(6) C. BERSANO, Méthodes analytiques pour le contrôle de la pureté de l'érythrosine et pour son dosage dans les bains résiduaires de coloration des cerises, Ind. Conserve, 1959, 34, 11.

(7) P.A. CARBALLIDO et L. VILLANOVA, Etude spectrophotométrique des colorants artificiels, An. bromatol. Esp., 1959, II, I et 90.

(8) J. CARLES, Nouvelle technique de chromatographie circulaire, Bull. Soc. Chim. Biol., 1955, 37, 621.

(9) C. CASTANG, Aperçu sur les règlementations récentes des colorants alimentaires en Europe occidentale, Ann. Fals. Fraudes, 1959, 52, 77.

(10) A.CASTILLE, Les colorants synthétiques en bromatologie, Annales de Bromatologia, 1953, 5, 265.

(11) A. CHASTON CHAPMAN et A. SIEBOLD, Identification et séparation de certaines matières colorantes, Analyst, 1912, p. 339.

(12) A. CHASSEVANT, Colorants dont l'emploi peut être autorisé pour la fabrication des produits alimentaires, Ann. Falsif., 1910, 3, 217.

(13) Circulaire du 2 décembre 1959 relative aux pigments et colorants des matières plastiques et emballages, Journal Officiel du 30 décembre 1959 et Ann. Fals. Exp. Chim., 1960, 53, 58.

(14) Classification générale destinée à faciliter l'identification des matières colorantes dérivées de la houille. Application de la Loi du 7 novembre 1919. Circulaire du Chef du Service des Laboratoires des Finances à MM. les Chimistes en Chef des Laboratoires, Ann. Fals. Fraudes, 1920, 13, 193 à 456.

(15) Compagnie Française des Matières Colorantes, Paris, Colorants spéciaux pour denrées alimentaires, Notice technique nº 71.

(16) Compagnie Française des Matières colorantes, Paris, Colorants spéciaux à usages pharmaceutiques, Notice technique non numérotée.

(17) F. CRAMER, Papier chromatographie, Monographie nº 64 de Angewandte Chemie und Chemie Ingenieur Technik, Weinheim Bergstr, 1958, 4º Edit.

(18) J. CROSSLEY et J.D.R. THOMAS, Séparation de quelques colorants synthétiques dans les matières alimentaires par électrophorèse sur papier, Analyst, 1958, 83, 462.

(19) A. DE KROES et A. RECLAIRE, Recherche des matières colorantes artificielles dans les jus de fruits et produits similaires, Analyst, 1928, 53, 602.

(20) J. DESHUSSES et P. DESBAUMES, Recherche des colorants artificiels dans les denrées alimentaires et identification par chromatographie sur papier, Mitt. Lebensm. Unterschng Hygiène, 1956, 47, 15.

(21) E. DITZ, La spectrophotométrie des colorants alimentaires synthétiques, Communication au Congrès de Marseille de novembre 1961 de la Société des Experts Chimistes de France, non publiée aux Ann. Fals. Exp. Chim., mais aux archives de la Société.

(22) M. DOLINSKY, Rapport sur les colorants subsidiaires dans les colorants jaunes sulfonés pour matières alimentaires, J. Assoc. Off. Agric. Chemists U.S.A., 1954, 37, 805.

(23) M. DOLINSKY, Colorants subsidiaires dans le FD & C Red nº 2, J. Assoc. Off. Agric. Chemists U.S.A., 1954, 37, 808.

(24) G. DORLET, Considérations sur l'utilisation et la caractérisation des colorants alimentaires, Journ. Pharm. Belgique, 1959, 14, 159.

(25) G. DORLET, Contribution à l'étude de quelques colorants rouges du groupe de l'acide naphthionique, Journ. Pharm. Belgique, 1959, 14, 227.

(26) B. DREVON et J. LAUR, Nouvelle méthode d'expertise des colorants alimentaires. Emploi des ammoniums quaternaires, Ann. Fals. Fraudes, 1959, 52, 155.

(27) H. DRUCKEREY et K. KUPFMULLER, Ztsch. Naturforschung, 1949, 3b, 254.

(28) J. EISENBRAND, Contribution à la détection des colorants artificiels dans les produits alimentaires, Dtsche Lebensm. Rdschau, 1954, 50, 248.

(29) EXPERT COMMITTEE FAO/WHO, Quatrième rapport sur les Additifs alimentaires : colorants, spécifications pour l'identification et la détermination de la pureté, Rome, décembre 1959.

(30) A. FOUASSIN, Identification par chromatographie des colorants artificiels ajoutés aux aliments, Journ. Pharm. Belgique, 1951, 6, 3.

(31) A. FOUASSIN, Méthode systématique de séparation et d'identification des colorants synthétiques utilisés dans les matières alimentaires, Institut A. Gilkinet, XIII, 51.

(32) A. FREEMANN et J.M. JONES, La tartrazine, Yellow nº 5 C1 640, J. Assoc. Off. Agric. Chemists, USA, 1950, 33, 937.

(33) M. FRENKEL, Sur l'examen des colorants composés, Ann. Chim. An., 1913, 58.

(34) A. GAUTIER, POUCHET, TOINOT, MOSNY et BEHAL, Les colorants employés dans la fabrication des produits alimentaires, Rapport présenté à l'Académie de Médecine, Ann. Falsif., 1910, 3, 81.

(35) GREEN, Analysis of Dyestuffs, Griffin & Cº Publishers, Londres.

(36) Groupement d'études Continental Européen pour la Solidité des Teintures et Impressions (ECE), Codes de solidité 1951 et 1960.

(37) J.J. HOFMAN, La séparation des liquides appliqués à l'examen des matières colorantes, Journ. Pharm. Belgique, 1928, 10, 183.

(38) G. JAKOVLIV et G. COLPE, Recherche de la coloration artificielle des aliments à base de fruits par double chromatographie sur colonne, Ann. Fals., Fraudes, 1952, 45, 169 et 435.

(39) J. KIGER, Méthodes récentes d'analyse des textiles naturels, artificiels et synthétiques, Mises au point de Chimie Analytique pure et appliquée et d'Analyse bromatologique de J.A. GAUTIER, Masson Edit., 7º Série 1959, 57 à 144.

(40) H. LAGONI et A. WORTMANN, Méthode de détection des colorants liposolubles, Milchwissensch, 1955, 10, 360.

(41) Législation et Jurisprudence Comparées : les matières colorantes dans les aliments : évolution des législations étrangères, Ann. Fals. Fraudes, 1957, 50, 43.

(42) P. LEGRAND,Détection du jaune naphtol et d'autres colorants jaunes dans la moutarde de Dijon, Ann. Fals. Fraudes, 1958, 51, 5.

(43) P. LEGRAND, Identification par microélectrophorèse de faibles quantités de colorants alimentaires synthétiques, Ann. Fals. Fraudes, 1959, 52, 5.

(44) W. LHOEST, Colorants synthétiques en usage dans les industries pharmaceutiques, Journ. Pharm. Belgique, 1953, 8, nº 3 à 8.

(45) W. LINBERG, Identification et séparation des colorants alimentaires tirés du goudron, solubles dans les graisses, par extraction avec des mélanges d'acides et chromatographie sur papier imprégné, Lebensmittel. Unters. u. Forsch., 1956, 103, 1.

(46) M. LOMBARD, Ponceau 2R et Ponceau 3R, Ann. Fals. Fraudes, 1932, 25, 153.

(47) E. MARK et G. Mac KEOWN, Isolement des colorants synthétiques solubles dans les huiles des mélanges pour matières alimentaires, J. Assoc. Off. Agric. Chemists. U.S.A., 1958, 41, 817.

(48) MASSOL et FAUCON, Sur les Spectres visibles et invisibles des colorants orangés et jaunes dont l'emploi est autorisé pour la coloration des produits de confiserie, Bull. Soc. Chim. Paris, 1913, 700.

(49) J. MORENO CALVO, Chromatographie sur papier des colorants autorisés ou interdits dans les matières alimentaires, Ann. Bromat., 1957, 9, 423.

(50) M. MOTTIER et M. POTTERAT, De l'extraction des colorants pour denrées alimentaires avec la quinoléine et de leur identification par chromatographie sur plaque d'alumine, Anal. Chim. Acta, 1955, 13, 46.

(51) K. MULLER et K. TAUFEL, Séparation et détection des colorants alimentaires autorisés dans la république démocratique allemande par chromatographie sur papier, Ernährungsforschung, 1956, 1, 354.

(52) F. MUTTELET, Les matières colorantes dont l'emploi est permis pour la coloration des produits alimentaires, Ann. Falsif., 1909, 2, 26.

(53) I. NETTO, Une méthode chromatographique de partage sur papier pour l'analyse des colorants alimentaires, Ann. Fals. Fraudes, 1957, 50, 166.

(54) M. NEY, Les colorants, Bulletin "Ingrédients" du Centre de Formation technique et de perfectionnement de l'Union des Fabricants de Biscuits, Biscottes et Aliments diététiques, 1960, 17.

(55) Official Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists, Washington, 7º Edit., 1950, 652. 9º Edit., 1960, 586.

(56) Orange G (D & C Orange nº 3), J. Assoc. Off. Agric. Chemists U.S.A., 1952, 35, 495.

(57) G. PANOPOULOS et J. MEGALDAIKONOMOS, Application de la Chromatographie à l'identification des colorants utilisés pour la coloration des matières alimentaires, Chim. Anal., 1954, 36, 68.

(58) J. PLA DELFINA et R. SALAZAR MACIAN, Détermination chromatographique des colorants synthétiques dans les formes pharmaceutiques pour usage interne, Galenica Acta, 1956, 9, 243.

(59) J.M. PLA DELFINA, Los colorantes sinteticos en bromatologia y farmacia Publicationes de la Societad Espaniola de Farmacotecnia - Seccion de Barcelona, IV, 1961.

(60) E. PORTAL et J. BONASTRE, Recherche des colorants artificiels à l'état de traces dans les vins, Ann. Fals. Fraudes, 1954, 47, 341.

(61) M. PRICE, Méthode pour la recherche et la séparation des 7 colorants autorisés dans les substances alimentaires aux Etats-Unis, J. Of. Soc. of Chem. Ind., 1912, 41.

(62) "Recherches", Revue Documentaire de la Société Anonyme Roure Bertrand Fils et Justin Dupont, Paris, 1957, 7, 54 : Mise au point documentaire sur l'analyse des matières colorantes.

(63) L. RONNET, Caractérisation des colorants artificiels, Ann. Falsif., 1911, 4, 474.

(64) V. SADINI, Identification des colorants permis pour l'usage alimentaire dans le Marché Commun européen, Chimica Ital., 1961, 37, 381.

(65) I. SAENZ LASCANO RUIZ, Les colorants dans les produits alimentaires, Chimie et Industrie, 1946, II, 198.

(66) I. SAENZ LASCANO RUIZ, Application de la séparation chromatographique à l'analyse des mélanges de colorants synthétiques, Ann. Fals. Fraudes, 1948, 41, 211.

(67) I. SAENZ LASCANO RUIZ, Rapport sur les travaux de la Commission constituée par la Société des Experts Chimistes de France pour la révision de la législation concernant la coloration des denrées alimentaires, Ann. Fals. Fraudes, 1948, 41, 520 et 1949, 42, 47.

(68) I. SAENZ LASCANO RUIZ, Extraction et identification des colorants synthétiques incorporés dans les aliments. Ann. Fals. Fraudes, 1956, 49, 315.

(69) I. SAENZ LASCANO RUIZ, Note sur la réduction du Noir brillant BN chauffé en présence de sucres et sur la formation des colorants monoazoïques orangés qui en dérivent, Ann. Fals. Exp. Chim. 1960, 53, 581.

(70) I. SAENZ LASCANO RUIZ, P. CHOVIN et H. MOUREU, La séparation chromatographique des colorants alimentaires, Actualités Scientifiques et Industrielles, H ermann Edit., nº 1046.

(71) R.N. SELAR et K.A. FREEMANN, Méthode chromatographique pour séparer les colorants acides solubles dans l'eau à partir de leurs mélanges, J. Assoc, Off. Agric. Chemists, 1955, 38, 796.

(72) G. SERINI, Séparation et identification des substances colorantes, Chimica (Milan), 1958, 34, 144.

(73) G. SERIS, La chromatographie sur papier, moyen d'identifier les colorants utilisés dans les denrées alimentaires, Ann. Fals. Fraudes, 1952, 45, 110.

(74) C. STEIN, Etude sur les colorants dérivés de la houille, J. Assoc. Off. Agric. Chemists, 1949, 32, 672.

(75) H. THALER et G. SOMMER, Séparation par chromatographie sur papier des substances colorantes solubles dans l'eau, Zeitsch. f. Lebensm. Unters. u. Forsch., 1953, 97, 345 et 441.

(76) J. THUREL et B. DREVON, Polarographie des colorants basiques, Ann. Fals. Exp. Chim., 1961, 54, 12.

(77) D. TILDEN, Chromatographie sur papier des colorants dérivés de la houille, J. Ass. Off. Agric. Chemists, 1954, 37, 812.

(78) R. TRUHAUT, Sur l'action cancérigène de certaines matières colorantes. Importance en hygiène alimentaire, en thérapeutique et en hygiène générale, Ann. Pharm. Franç., 1955, 13, 342.

(79) R. TRUHAUT, Rapport concernant la révision de l'arrêté du 28 juin 1912 sur la coloration des denrées alimentaires présenté devant le Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France le 15 avril 1957, Ann. Pharm. Franç. 1957, 15, 402 et 486.

(80) R. TRUHAUT, sur l'utilisation des colorants en thérapeutique et les dangers qui peuvent en résulter pour la santé humaine, Semaine des Hôpitaux, 1958, 9, 1.

(81) A. VENTURINI et L. ZANONI, Chromatographie circulaire sur papier de quelques colorants de l'industrie alimentaire, Bolletino dei Laboratori chimici Provinciali, 1956, 1, 16.

(82) G. SCHULTZ, Farbstoffetabellen, 7ème Auflage, Leipzig 1931.

(83) ROWE COLOUR INDEX, Second Edition, Bradford, England 1956.

T A B L E D E S M A T I E R E S

Pages

INTRODUCTION 1

PREMIERE PARTIE - RENSEIGNEMENTS GENERAUX SUR LES COLORANTS DE SYNTHESE UTILISES DANS L'ALIMENTATION ET EN PHARMACIE 7

Chapitre 1 - Colorants autorisés et colorants voisins.

1. Colorants autorisés 8
2. Colorants voisins des colorants autorisés 33

DEUXIEME PARTIE - ETUDE EXPERIMENTALE DES PRINCIPAUX CARACTERES D'IDENTIFICATION DES DIVERS COLORANTS ETUDIES 43

Généralités 44

Origine des divers colorants faisant l'objet de la présente étude 46

Chapitre II - Colorations présentées en fonction du milieu. 48

1. Coloration des colorants en nature 49
2. Les colorants en solutions aqueuses à divers pH 50
3. Action des acides et des alcalis concentrés 55
4. Action des solutions oxydantes et réductrices 56

Pages

5. Essais à la touche sur papier 63
6. Etude de quelques cas particuliers ... 67

Chapitre III - Essais chromatographiques 75

A) Généralités 75
B) Techniques 77
1. Chromatographie descendante 77
2. Chromatographie circulaire 78
C) Calcul des Rf 79
D) Résultats obtenus 79
E) Conclusions 80
a) Conclusions d'ordre général 80
b) Conclusions particulières à certains colorants 81
c) Conclusions particulières aux échantillons de diverses origines d'un même colorant 83
F) Examen complémentaire des chromatogrammes en lumière de Wood 84

Chapitre IV - Essais d'affinités tinctoriales .. 95

A) Généralités 95
B) Méthode générale de recherche : 95
- Technique 95
- Résultats 97
- Conclusions 97
C) Méthode d'essais à doses réduites : 98
- Généralités 98
- Mode opératoire 99
- Résultats 99
D) Cas particuliers 111

Chapitre V - Etude spectrophotométrique 113

A) Détermination des courbes d'absorption dans le visible et dans l'ultraviolet 113
- Généralités 113
- Mode opératoire 114
- Résultats 114
B) Détermination du E 1% 1 cm aux maximums et aux minimums d'absorption 115

Pages

TROISIEME PARTIE - RECHERCHES EXPERIMENTALES EN VUE DU DOSAGE DES DIVERS COLORANTS ALIMENTAIRES ET PHARMACEUTIQUES 148

Chapitre VI - Considérations générales sur le dosage des colorants 149

Chapitre VII - Diverses méthodes de dosages chimiques 153

A) Dosages par réduction par le trichlorure de titane 153
- Colorants étudiés par cette méthode 153
- Principe de la méthode 154
- Technique 155
- Résultats expérimentaux 158
- Critique de la méthode 159

B) Dosages par séparation adéquate et pesée 164
a) Cas de l'érythrosine 164
b) Cas de l'alizarine 165

C) Dosages par analyse élémentaire 165
a) Cas de l'alizarine 165
b) Cas du jaune de Quinoléine 166

Chapitre VIII - Détermination spectrophotométrique de l'extinction spécifique des colorants purs 168

A) Généralités 168
B) Cas des dosages au trichlorure de titane 168
C) Cas du dosage de l'érythrosine 170
D) Cas de l'alizarine et du jaune de quinoléine 170

Conclusions de nos essais de la 3ème Partie 171

CONCLUSIONS..... 173

BIBLIOGRAPHIE 176

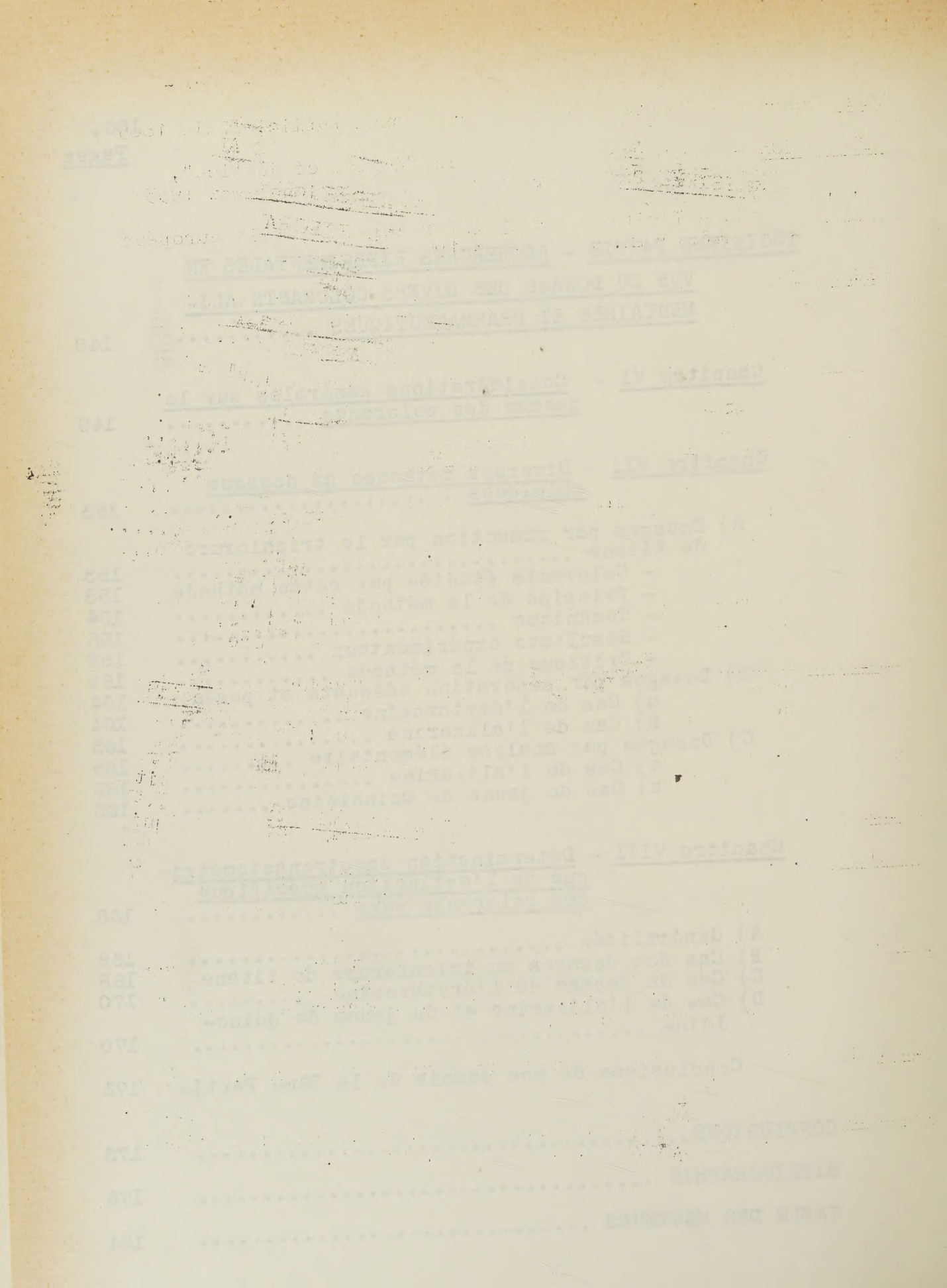



TABLE DES MATIERES 184